Über Hydrazinverbindungen des Isatins und deren Reduktion.

Von der
Königlichen Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. Friedrich Sgalitzer
aus Prag.

Referent: Professor Dr. Gustav Schultz.
Korreferent: Professor Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. Mai 1911.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1911.

Meinen teueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0094

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. G. Schultz im chemisch-technischen Laboratorium der Königl. Bayer. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle

Herrn Prof. Dr. G. Schultz

für das mir während meiner ganzen Studienzeit entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Zu großem Danke fühle ich mich auch

Herrn Dr. E. Diepolder

verpflichtet, der in liebenswürdigster Weise die kristallographisch-optischen Bestimmungen ausführte.

Einleitung.

Das Isatin ist bekanntlich das Anhydrid der o-Aminobenzoylameisensäure und besitzt die empirische Formel: $C_8H_5NO_2$. Es ist durch seine große Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet. Dabei reagiert es einmal so, als wenn es die Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\N\end{matrix}\rangle C(OH)$, ein andermal, als wenn es die Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle CO$ besäße.

Dies hatte zur Folge, daß eine Unzahl von Produkten bekannt wurde, die sich von diesem Körper ableiten; besonders Baeyer und seine Schüler waren es, die eine förmliche Isatinliteratur schufen. Aber trotz der reichen Ausbeute, die dieses Gebiet bereits lieferte, werden immer noch neue Stoffe bekannt, die sich vom Isatin ableiten.

Die Verbindungen, welche das Isatin mit Hydrazinen liefert, sind bisher noch wenig wissenschaftlich untersucht worden.

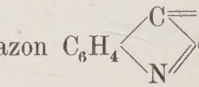
Herr Prof. Dr. Gustav Schultz hat mich nun veranlaßt, diese Verbindungen, namentlich die aus den Isatinhydrazonen erhaltenen Reduktionsprodukte näher zu studieren. Im folgenden teile ich die Resultate dieser Untersuchungen mit.

Von den Verbindungen des Isatins mit Hydrazinen sind bis jetzt folgende hergestellt worden:

1. Die einfachste derartige Verbindung, das Curtius'sche Hydrazisatin[1]) $C_6H_4\langle\begin{matrix}NH\\|\\C\\N\end{matrix}\rangle\begin{matrix}NH\\C\cdot OH\end{matrix}$. Es bildet sich direkt durch Kochen einer alkoholischen Isatinlösung mit Hydrazinhydrat.

[1]) J. pr. [2] 44, 188; B. 22, 2162.

Das Isatin verhält sich dabei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Orthodiketone analog. Der Sauerstoff der Ketogruppe wird durch die Gruppe (N_2H_2) ersetzt. Es resultiert so das Hydrazisatin, ein blaßgelb gefärbter Körper.

2. Von großer Wichtigkeit ist das von Fischer hergestellte Isatinphenylhydrazon  [1]) das sich beim Erwärmen einer wäßrigen Isatinlösung mit salzsauerem Phenylhydrazin bildet.[2]) Es bildet feine, gelbrote Nadeln. Dieser Körper ist besonders wichtig dadurch, daß seine Bildung als Reaktion auf Isatin verwendet wird. Diese Reaktion ist so charakteristisch, daß sie selbst noch in einer Verdünnung 1 : 20000 recht deutlich ist.[2])

3. Eine ganze Reihe von Verbindungen resultieren durch Kondensation der Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine mit Isatin und Methylisatin. Es entstehen so Farbstoffe, die sich durch ihre ganz außerordentlich prachtvollen gelben Töne auszeichnen. Wolle wird durch sie in sauerem Bade gelb gefärbt; die Färbungen sind am ehesten mit denen des Tartrazins zu vergleichen. Diese Farbstoffe, die zuerst von Prof. Dr. G. Schultz hergestellt wurden, sind in einem Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin [3]) aufgeführt.

Die Bildung dieser Farbstoffe geschieht stets in der Weise, daß man die wäßrigen Lösungen gleicher Moleküle Isatin, bezw. Methylisatin, und eine der unten genannten Hydrazinsulfosäuren erwärmt.[4])

Sämtliche Farbstoffe lassen sich in kristallisiertem Zustande erhalten. Die Nüancen derselben sind wie folgt:

Es liefern die Hydrazine aus:

p- und m-Amidobenzol-sulfosäure — ein grünliches Gelb,

---

[1]) B. 28, 543.
[2]) B. 17, 577.
[3]) D. R. P. Nr. 40746; Kl. 22.
[4]) Dr. P. Friedländer, Teerfabrikation, 1888, Bd. I, 560.

p-Toluidin-o-sulfosäure
o-Toluidin-p-sulfosäure
β-Naphtylamin-δ-sulfosäure
Benzidindisulfosäure
— ein reines Gelb,

α-Naphtylaminsulfosäure
β-Naphtylaminsulfosäure
— ein Gelborange.

Die Farbstoffe aus Methylisatin (D.R.P. Nr. 25136) zeigen fast genau dieselben Nüancen.

Experimenteller Teil.

Natriumsalz des Isatingelbs.

Die Sulfosäuren der aromatischen Hydrazine kondensieren sich nach G. Schultz mit Isatin zu gelben saueren Wollfarbstoffen.[1]) Verwendet man dabei die Phenylhydrazin-p-sulfosäure, so erhält man bei darauffolgender Neutralisierung mit Soda, als Natriumsalz, einen gelben, Isatingelb genannten Farbstoff.

Die zu seiner Herstellung nötige Phenylhydrazin-p-sulfosäure wurde aus Sulfanilsäure gewonnen, indem diese zuerst in p-Diazobenzolsulfosäure überführt wurde. Die so erhaltene Diazoverbindung wurde dann in kleinen Portionen in eine mit Eis gekühlte Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure eingetragen, worin sie sich unter teilweiser Zersetzung und Stickgasentwicklung löste. Nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff wurde die Lösung auf dem Wasserbade konzentriert und die sich ausscheidende Säure durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Das Isatingelb wurde sodann in folgender Weise hergestellt[1]): 10 g Phenylhydrazin-p-sulfosäure und 7,8 g Isatin (d. h. molekulare Mengen) wurden in $^1/_2$ l Wasser gut verteilt und allmählich zum Sieden erhitzt. Die erhaltene Lösung wurde mit der nötigen Menge Soda neutralisiert und dann mit Kochsalz ausgesalzen, wozu ca. 40 g nötig waren. Der erhaltene Farbstoff wurde abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Das Filtrat gab beim weiteren Zusatz von Kochsalz keine Ausscheidung mehr und es ergab sich auch, daß die Ausbeute an Farbstoff nach dem ersten Aussalzen der teoretischen gleichkam. Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei auf 1 g des Farbstoffes 11 ccm Wasser nötig waren.

---

[1]) Dr. P. Friedländer, Teerfabrikation, 1888, Bd. I, 560.

Der Farbstoff kristallisiert dann in prächtig gelben Nadeln, die häufig zu Büscheln vereinigt sind.

Für Analysenzwecke wurde das Aussalzen des Farbstoffes umgangen; es wurde direkt die etwas erkaltete neutralisierte Lösung mit Farbstoffkristallen geimpft.

Die Wassergehaltsbestimmung ergab: 0,5497 g lufttrockener Farbstoff gaben im Vakuum über H_2SO_4 0,0265 g H_2O ab; beim Trocknen im Toluolbad bei 105° wurden dann noch 0,0482 g H_2O abgegeben, so daß die Gesamtwasserabgabe 0,0747 g betrug.

	Gefunden für:	Berechnet für die für den Farbstoff vermutete Formel $C_{14}H_{10}N_3O_4SNa + :$	
Wasserabgabe im Vakuum über H_2SO_4	4,82 % H_2O	1 H_2O	5,04 % H_2O
Gesamtwasserabgabe	13,60 % H_2O	3 H_3O	13,74 % H_2O.

Der Farbstoff enthält demnach 3 Moleküle Kristallwasser, wovon schon 1 Molekül beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4, der Rest beim Trocknen bei 105° abgegeben wird.

Natriumbestimmung:

0,4804 g wasserfreier Farbstoff gaben 0,1048 g Na_2SO_4.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3O_4SNa$:	Gefunden:
Na 6,78 %	7,07 %.

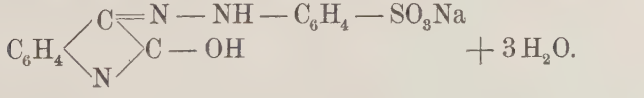
Verbrennung:

0,2130 g wasserfreier Farbstoff gaben 0,3864 g CO_2 und 0,0587 g H_2O.

0,1578 g wasserfreier Farbstoff gaben 17,3 ccm N bei b = 714 mm und t = 16°.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3O_4SNa$:	Gefunden:
C 49,53 %	49,48 %
H 2,97 %	3,08 %
N 12,39 %	11,98 %.

Die Konstitutionsformel des Isatingelbs ist darnach:



Calciumsalz des Isatingelbs.

Die heiße wäßrige Lösung des Natriumsalzes mit Chlorcalciumlösung versetzt, gibt beim Abkühlen eine kristallinische Ausscheidung des Calicumsalzes.

Das Calicumsalz ist in der Farbe wenig vom Natriumsalz verschieden; es ist etwas reiner gelb. Es läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren, wobei auf 1 g Farbstoff 80 ccm Wasser nötig sind. Man erhält dann Nadeln, die häufig untereinander verfilzt sind.

Wassergehaltsbestimmung:

0,4434 g lufttrockener Farbstoff gaben im Vakuum über H_2SO_4 0,0438 g H_2O ab; beim Trocknen bei 105° wurden dann noch 0,0270 g H_2O abgegeben, so daß die Gesamtwasserabgabe 0,0608 g betrug.

Gefunden für:		Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_3O_4S)_2Ca +$:	
Wasserabgabe im Vakuum über H_2SO_4	9,88 % H_2O	$4\,H_2O$	9,68 % H_2O
Gesamtwasserabgabe	13,71 % H_2O	$6\,H_2O$	13,85 % H_2O.

Das Calciumsalz enthält demnach 6 Moleküle Kristallwasser, wovon schon 4 Moleküle beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 weggehen, der Rest beim Trocknen bei 105°.

Calciumbestimmung:

0,3860 g wasserfreier Farbstoff gaben 0,0758 g $CaSO_4$.

Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_3O_4S)_2Ca$:		Gefunden:
Ca	5,96 %	5,78 %.

Verbrennung:

0,2220 g wasserfreier Farbstoff gaben 0,4043 g CO_2 und 0,0635 g H_2O.

0,1410 g wasserfreier Farbstoff gaben 15,3 ccm N bei $b = 748$ mm und $t = 18°$.

Berechnet für $(C_{14}H_{10}N_3O_4S)_2Ca$:		Gefunden:
C	49,97 %	49,67 %
H	3,00 %	3,20 %
N	12,50 %	12,32 %.

Das Calciumsalz ist demnach: $(C_{14}H_{10}N_3O_4S)_2Ca + 6\,H_2O$.

Ammoniumsalz des Isatingelbs.

Die heiße, konzentrierte, wäßrige Lösung des Natriumsalzes gibt, mit einer konzentrierten Chlorammoniumlösung versetzt, beim Abkühlen eine intensiv gelb gefärbte kristallinische Ausscheidung des Ammoniumsalzes.

Das Ammoniumsalz läßt sich aus heißem Wasser umkristallisieren, wobei auf 1 g des Salzes 40 ccm Wasser nötig sind. Es kristallisiert in sehr schönen rechteckigen Blättchen von orangegelber Farbe und hohem Glanz. Im pulverisierten Zustande ist seine Farbe nur wenig von der des Natriumsalzes verschieden.

Wassergehaltsbestimmung:

0,5404 g lufttrockener Farbstoff gaben im Vakuum über H_2SO_4 0,0742 g H_2O ab; beim Trocknen bei 105° wurden dann noch 0,0010 g H_2O abgegeben, so daß die Gesamtwasserabgabe 0,0752 g betrug.

Gefunden für:		Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3O_4S \cdot NH_4 +$:
Wasserabgabe im Vakuum über H_2SO_4	13,73 % H_2O	
Gesamtwasserabgabe	13,92 % H_2O	$3\,H_2O$ 13,91 % H_2O.

Das Ammoniumsalz enthält demnach 3 Moleküle Kristallwasser, die beim Trocknen bei 105° völlig weggehen, im Vakuum über H_2SO_4 nahezu vollständig.

Verbrennung:

0,2001 g wasserfreie Substanz gaben 0,3705 g CO_2 und 0,0766 g H_2O.

0,1321 g wasserfreie Substanz gaben 19,2 ccm N bei $b = 746$ mm und $t = 16°$.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_3O_4S \cdot NH_4$:	Gefunden:
C 50,27 %	50,50 %
H 4,22 %	4,28 %
N 16,77 %	16,61 %.

Das Ammoniumsalz ist demnach $C_{14}H_{10}N_3O_4S \cdot NH_4 + 3\,H_2O$.

Farbsäure des Isatingelbs.

Eine heiße, wäßrige Lösung von Isatingelb mit Salzsäure angesäuert, scheidet sofort eine schöne lichtgelbe Kristallisation aus, die beim Erkalten sehr reichlich wird.

Zur Herstellung wurde daher folgendermaßen verfahren: In 250 ccm heißen Wassers wurden 3,9 g Isatin und 5 g Phenylhydrazin-p-sulfosäure (molekulare Mengen) gebracht und zum Sieden erhitzt, bis alles gelöst war. Die rotgelbe Lösung wurde hierbei bedeutend lichter. Beim Erkalten kam die Farbsäure nicht heraus, daher wurde konzentrierte Salzsäure zugesetzt und erkalten gelassen. Es schieden sich äußerst feine, goldgelbe, glänzende Blättchen ab, die filtriert und mit ziemlich konzentrierter Salzsäure gewaschen wurden. Das Filtrat ergab beim Einengen und neuerlichen Zusatz von Salzsäure nur noch eine minimale Fällung. Der Niederschlag wurde im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure, bei Gegenwart von Ätzkali, getrocknet und vom Chlorwasserstoff befreit. Der früher goldgelbe Niederschlag war dabei in ein rotgelbes Pulver zerfallen.

Es wurden Lösungsversuche mit demselben vorgenommen: In Alkohol löst es sich überaus leicht, beim Zusatz von Äther fällt es amorph aus. In Wasser ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich. In Benzol ist es unlöslich, in Äther fast unlöslich. Aus verdünnter Mineralsäure läßt es sich umkristallisieren und man erhält äußerst dünne rhombische Blättchen von goldgelber Farbe mit Goldglanz.

Um sicher zu sein, daß auf Zusatz von Mineralsäure nicht etwa ein Salz der Farbsäure, sondern diese selbst entsteht, wurde zu einer wäßrigen Lösung Schwefelsäure zugesetzt, worauf sofort die Ausfällung stattfand. Die goldgelben Blättchen wurden abgesaugt und auf einem Tonteller getrocknet. Sie wurden hierauf zur Schwefelsäurebestimmung verwendet; es fiel auf Zusatz von Baryumchlorid jedoch nur das Baryumsalz der Farbsäure und nicht das der Schwefelsäure aus, demnach entsteht auf Zusatz von Mineralsäuren die freie Farbsäure.

Beim Liegen an der Luft oder im Vakuumexsikkator zerfällt die anfangs goldgelbe Farbsäure in ein loses rotgelbes Pulver.

Zur Analyse wurde ein bei 110° getrocknetes Material verwandt.

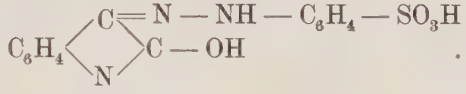
0,1435 g Substanz gaben 0,2762 g CO_2 und 0,0478 g H_2O.

0,1301 g Substanz gaben 16,3 ccm N bei b = 710 mm und t = 26°.

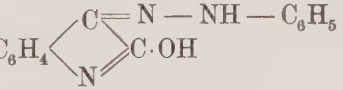
0,1190 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung im Bombenrohr 0,0858 g $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_4S$:		Gefunden:
C	52,97 %	52,59 %
H	3,50 %	3,73 %
N	13,25 %	12,99 %
S	10,11 %	9,91 %.

Die Farbsäure ist demnach Isatinphenylhydrazin-p-sulfosäure und es kommt ihr folgende Konstitution zu:



Reduktionen.

Bevor die Reduktion des Isatingelbs vorgenommen wurde, schien es angezeigt, zunächst das einfacher konstituierte Isatinphenylhydrazon  und dessen Reduktionsprodukte zu studieren.

Isatinphenylhydrazon.

Zu seiner Herstellung[1]) wurden 13,6 g Isatin in 600 ccm Wasser in der Hitze gelöst und beim Kochen mit 10 g Phenylhydrazin versetzt, worauf sofort starke gelbe Fällung eintrat. Es wurde sogleich das Kochen unterbrochen und einige Zeit geschüttelt. Dann wurde filtriert, auf einem Tonteller getrocknet und das Rohprodukt aus siedendem Alkohol umkristallisiert. 1 g des Hydrazons braucht hierzu 30 ccm Alkohol.

Um das Umkristallisieren aus Alkohol zu ersparen, wurde

[1]) B. 17, 577.

die Darstellungsweise später in der Weise ummodifiziert, daß direkt in alkoholischer Lösung gearbeitet wurde, so zwar, daß für 1 g des zu gewinnenden Hydrazons nicht mehr wie 30 ccm Alkohol vorhanden waren. So wurde direkt ein Produkt von höchster Reinheit bei vollständig quantitativer Ausbeute erzielt.

Reduktion des Isatinphenylhydrazons.

Zunächst wurde die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig vorgenommen. Es wurde das Hydrazon in siedendem Eisessig gelöst und in der Siedehitze Zinkstaub eingetragen. Es trat intensive Rotfärbung auf, die nach Zusatz von sehr viel Zink und intensivem Kochen schließlich einer lichtgelben Färbung Platz machte. Diese Färbung blieb jedoch nur so lange bestehen, als die Flüssigkeit über dem Zinkstaube stand; beim Abfiltrieren färbte sie sich sofort wieder rot, offenbar infolge von Oxydation. Es wurden die verschiedensten Wege versucht, um die entstandenen Reduktionsprodukte zu isolieren; man erhält aber dabei eine sehr große Anzahl verschiedener Körper nebeneinander und von jedem nur minimale Mengen. Deshalb wurde diese Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nicht weiter verfolgt. Sicher nachzuweisen gelang das Vorhandensein von Anilin und Ammoniak unter den Reduktionsprodukten. Aus den Untersuchungen von Hartwig Franzen über diese Art von Reduktion bei Oximen und Hydrazonen[1]) geht auch hervor, daß hier zumindest fünf Reduktionsprodukte entstehen müssen und außerdem scheinen in diesem Fall noch Reaktionen unter den Produkten diese Anzahl zu erhöhen.

Es wurde dann versucht, ob der Zusatz von Essigsäureanhydrid zum Eisessig den Reduktionsverlauf günstig beeinflusse, jedoch auch da trat immer noch nach dem Filtrieren vom Zinkstaub die Rotfärbung auf.

Günstig verläuft die Reduktion bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid an Stelle des Eisessigs, wenn also die Reduktion gleichzeitig mit einer Azetylierung verbunden wird.[2]) Es tritt dann auf Zusatz von Zinkstaub bleibende Entfärbung ein.

[1]) B. 38, 1415—1417.
[2]) B. 24, 4130.

Es wurden 15 g des Isatinphenylhydrazons in 200 g Essigsäureanhydrid gelöst und dann allmählich in der Hitze Zinkstaub eingetragen, bis dauernde lichtgelbe Färbung auftrat. Es waren hierzu 30 g Zinkstaub nötig. Dann wurde in der Hitze filtriert. Zur Gewinnung der entstandenen Reduktionsprodukte war ein Abdampfen des Essigsäureanhydrids nicht möglich, da bei der zum Verdampfen nötigen Temperatur Verharzung auftrat. Ungünstig erwies sich auch die Gewinnung der Reduktionsprodukte durch ein Versetzen des Anhydrids mit Wasser oder durch Vertreiben des Anhydrids als Essigäther.

Vielmehr wurde, um die Reduktionsprodukte zu erhalten, entweder mit Soda alkalisch gemacht, oder es wurde das Essigsäureanhydrid im Vakuum verdampft. Letztere Methode erwies sich als die vorteilhafteste.

Bei Gewinnung der Reduktionsprodukte durch Sodazusatz bis zur Alkalität fiel ein Niederschlag, der aus weißem Pulver und gelblichen zähen Klumpen bestand, die aber nachher beim Trocknen fest wurden. Es wurde abgesaugt und nun der Niederschlag mit Wasser gekocht und filtriert. So wurde ein Filtrat erhalten, das beim Erkalten schöne weiße Blättchen abschied. Sie ergaben den Schmelzp. 115°, was für Azetanilid sprach. Auch die mit auf anderem Wege dargestelltem Azetanilid vorgenommene Mischprobe ergab diesen Schmelzpunkt, somit war bei der Reduktion Azetanilid gebildet worden. — Nach dem Auskochen mit Wasser war noch ein Rückstand geblieben, der sich aber als nicht einheitlich erwies. Seine Aufarbeitung wird weiter unten gebracht werden.

Bei Verwendung der Vakuumdestillation zur Erlangung der Reduktionsprodukte ging schon unter 40° das Essigsäureanhydrid über und zurück blieb ein gelbliches Öl, das bald erstarrte und weiße Kristalle einschloß. Um von dem Zinkazetat zu befreien, wurde mit Alkohol gekocht und filtriert. Das Zinkazetat blieb ungelöst zurück. Die alkoholische Lösung wurde verdampft und der Rückstand mit Wasser gekocht und filtriert, wodurch wieder das Azetanilid in Lösung ging, während ein Rückstand blieb, der sich als Gemenge herausstellte, und der

identisch mit dem nach der anderen Methode erhaltenen Rückstande war.

Zur Aufarbeitung dieses Rückstandes ergab es sich, daß ein Bestandteil desselben sich leicht in heißem Benzol löste, während der andere nur in geringen Mengen darin löslich war. Es wurde daher ein fraktioniertes Auskochen mit Benzol vorgenommen und dann wurde sowohl das im Benzol ungelöst gebliebene, als auch der nach Verdampfen der benzolischen Lösung erhaltene Rückstand, jeder für sich, aus Alkohol umkristallisiert.

So wurden zwei verschiedene Produkte erhalten. Der Körper, der sich im Benzol nicht gelöst hatte, ergab den Schmelzp. 219°; der, der sich darin gelöst hatte, schmolz bei 145°.

Die mit beiden Produkten vorgenommenen Analysen ergaben:

a) Für den Körper vom Schmelzp. 145°, nachdem er vorher im Vakuumexsikkator getrocknet worden war:

0,1140 g Substanz lieferten 0,2561 g CO_2 und 0,0536 g H_2O.

0,1694 g Substanz lieferten 16,1 ccm N bei b = 713 mm und t = 20°.

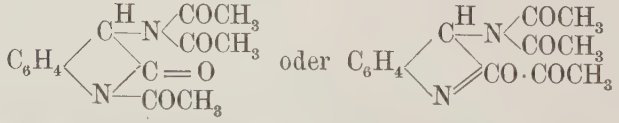
Gefundene Werte:

C = 61,27 %
H = 5,26 %
N = 10,19 %.

Daraus ergibt sich eine empirische Formel: $C_{14}H_{14}N_2O_4$, für die die berechneten Werte sind:

C = 61,3 %
H = 5,1 %
N = 10,2 %.

Als Konstitutionsformel läßt sie sich folgendermaßen schreiben:



Es ist also ein 3-Aminooxindol oder ein 3-Aminopseudooxindol entstanden, das dann dreifach azetyliert wurde; es handelt sich also um Triazetyl-3-Aminooxindol. An späterer

Stelle wird nachgewiesen werden, daß die zuerst aufgestellte Formel die richtige ist.

b) Für den Körper vom Schmelzp. 219°, nachdem er vorher bei 120° getrocknet worden war:

0,1844 g Substanz lieferten 0,4211 g CO_2 und 0,0881 g H_2O.

0,2114 g Substanz lieferten 24,1 ccm N bei b = 718 mm und t = 21°.

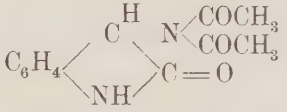
Gefundene Werte:

C = 62,28 %
H = 5,34 %
N = 12,18 %.

Daraus ergibt sich eine empirische Formel: $C_{12}H_{12}N_2O_3$, für die die berechneten Werte sind:

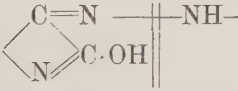
C = 62,04 %
H = 5,21 %
N = 12,07 %.

Als Konstitutionsformel läßt sie sich folgendermaßen schreiben:



Es ist also auch ein zweifach azetyliertes 3-Aminooxindol entstanden: Diazetyl-3-Aminooxindol. Die Pseudoform des 3-Aminooxindols kommt auch hier wieder nicht in Betracht, wie sich aus den weiteren Untersuchungen ergeben wird.

Die Reduktion des Isatinphenylhydrazons hatte also drei Produkte geliefert: Azetanilid, Diazetyl-3-Aminooxindol und Triazetyl-3-Aminooxindol.

Der Vorgang ist so zu erklären, daß das Isatinphenylhydrazon  bei der Reduktion zwischen den beiden Hydrazinstickstoffen Spaltung erleidet, worauf jeder der beiden Teile für sich weiter reduziert und azetyliert wird. Der linke Teil obiger Formel wird hierbei teilweise zwei-, teilweise dreifach azetyliert.

Die Mengen, in denen sich die Di- oder die Triazetylverbindung vorfindet, variiert nach den Versuchsbedingungen:

nach der Menge des angewandten Anhydrids und der Dauer des Kochens. Als einmal auf 10 g Hydrazon 300 g Essigsäureanhydrid verwendet wurden und nach dem Eintragen des Zinkstaubes noch eine Stunde mit aufgesetztem Kühler gekocht wurde, wurde ausschließlich die Triazetylverbindung erhalten.

Diazetyl-3-Aminooxindol.

Das Diazetyl-3-Aminooxindol vom Schmelzp. 219°, kristallisiert in langen schmalen Prismen, die mit Pyramiden kombiniert sind. Es ist rein weiß, in Wasser unlöslich, in Benzol fast unlöslich. In Alkohol und Äther ist es schwer löslich, aus ersterem läßt es sich umkristallisieren. In Eisessig ist es leicht löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure schwach erwärmt, löst es sich mit intensivroter Farbe auf; bei stärkerem Erhitzen wird die Farbe allmählich gelbbraun unter Gasentwicklung. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol entweicht Essigester; es tritt demnach hierbei Abspaltung der Azetylgruppen ein. Mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, geht es völlig in die Triazetylverbindung über.

Triazetyl-3-Aminooxindol.

Das Triazetyl-3-Aminooxindol vom Schmelzp. 145° kristallisiert in sehr schönen rhombischen Formen, die vielfach mit Pynakoïden kombiniert sind. Es ist rein weiß; in Wasser ist es fast unlöslich. In Benzol ist es in der Hitze leicht löslich zum Unterschiede von der Diazetylverbindung. Aus Alhohol läßt es sich umkristallisieren. In Äther ist es schwer löslich, in Eisessig leicht löslich. Bei der Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure verhält es sich genau so wie die Diazetylverbindung. Mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol gekocht, tritt auch hier Abspaltung der Azetylgruppen ein. In feuchtem Zustande an der Luft liegend, färbt es sich intensiv rosa, ebenso beim Trocknen bei 100°; es tritt hierbei aber keine Änderung des Schmelzpunktes ein.

Unterscheidungsreaktion für die beiden Azetylverbindungen: Die alkoholische Lösung der Triazetylverbindung mit Soda alkalisch gemacht und hierauf mit einem Tropfen Ferrizyan-

kalium versetzt, gibt eine intensive Rotfärbung. Wird die alkoholische Lösung der Diazetylverbindung in gleicher Weise behandelt, so fällt ein gelber Niederschlag von Ferrozyankalium aus.

Auf die Base, von der sich diese beiden Azetylverbindungen ableiten, wird weiter unten eingegangen werden.

Reduktion des Isatingelbs.

Das Isatingelb ist in Essigsäureanhydrid, auch in der Hitze, nur in sehr geringem Maße löslich. Trägt man dann Zinkstaub ein, so reißt er das ungelöste Isatingelb nieder, so daß dann kaum mehr Reduktion eintritt. Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde ein Gemisch von Isatingelb und Zinkstaub in Essigsäureanhydrid eingetragen.

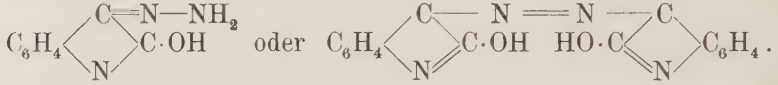
5 g pulverisiertes Isatingelb wurden mit 40 g Zinkstaub gut verrieben und dieses Gemenge wurde dann in kleinen Portionen in siedendes Essigsäureanhydrid eingetragen. Mit neuem Zusatze wurde immer gewartet bis Entfärbung eingetreten war. Die Reduktion ging so ganz glatt vor sich. Es wurde heiß filtriert. Zur Gewinnung der Reduktionsprodukte zeigte es sich auch hier wieder, daß die Vakuumdestillation am vorteilhaftesten anzuwenden sei. Ungeachtet einer weißen Ausfällung, die beim Erkalten der Anhydridlösung auftrat, wurde das Anhydrid im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, wodurch es gelang, das Zinkazetat und das in Wasser leicht lösliche Reduktionsprodukt der schwefelhaltigen Seitenkette zu entfernen. Zurück blieb dann ein weißes Pulver, das sich als Gemisch der beiden Azetylverbindungen, die auch bei der Reduktion des Isatinphenylhydrazons entstanden waren, des Diazetyl-3-Aminooxindols und des Triazetyl-3-Aminooxindols, erwies.

Durch fraktioniertes Auskochen mit Benzol wurde wieder die Trennung vorgenommen und jedes der Produkte für sich aus Alkohol umkristallisiert. Zur Identifizierung mit den beim Hydrazon erhaltenen Verbindungen wurden Mischproben vorgenommen, die die richtigen Schmelzpunkte ergaben.

Die Reduktion des Isatingelbs verläuft also analog der Reduktion des Isatinphenylhydrazons; es tritt auch wieder Spaltung zwischen den beiden Hydrazinstickstoffen ein.

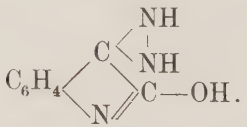
Isatinhydrazone.

Es wurde versucht, ob dieselben Aminooxindol-Azetylverbindungen, wie sie bei der Reduktion des Isatinphenylhydrazons und des Isatingelbs mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrids erhalten worden waren, nicht auch aus Körpern zu erzielen wären, denen folgende Konstitution zukäme:



Diese Körper, besonders der letztere, würden bei in gleicher Weise durchgeführter Reduktion offenbar den Vorteil liefern, die Azetylverbindungen gleich frei von anderen Reduktionsprodukten zu erhalten. Diese Körper waren bisher nicht bekannt. Durch Einwirkung von Hydrazin oder seinen Salzen auf Isatin wurde versucht zu ihnen zu gelangen, und es gelang auch den zweiten Körper, samt einer desmotropen Form desselben, herzustellen.

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin hat bereits Curtius gearbeitet.[1]) Durch Kochen molekularer Mengen einer alkoholischen Isatinlösung mit Hydrazinhydrat erhielt er einen blaßgelben Körper, das Hydrazisatin, dem er folgende Zusammensetzung gab:



Durch Anwendung zweier Moleküle Isatin auf ein Molekül Hydrazin wurde versucht, zu dem oben aufgeschriebenen Körper zu gelangen.

An Stelle des von Curtius angewandten Hydrazinhydrats wurde Hydrazinsulfat benützt und es wurde nun folgendermaßen

[1]) J. pr. [2] 44, 188; B. 22, 2162.

verfahren: 2 g Isatin wurden in 30 ccm siedenden Alkohols gelöst, und zur kochenden Lösung wurde eine Lösung von 1 g Hydrazinsulfat in ca. 10 ccm Wasser gesetzt. Es fiel sofort ein rotgelber Körper aus, der aber sehr rasch seine Farbe änderte. Schon nach wenigen Augenblicken Kochens war eine schwere Ausfällung eines Körpers, der aus rotvioletten Nadeln bestand, entstanden.

Der Reaktionsverlauf war also hier ein ganz verschiedener wie bei Curtius.

Aber auch als molekulare Mengen von Isatin und Hydrazinsulfat aufeinander einwirken gelassen wurden, wurde nicht das Curtius'sche Hydrazisatin erhalten, vielmehr verlief die Reaktion abermals unter Bildung des rotvioletten Körpers als Endprodukt. Im ersten Augenblick war auch hier wieder ein rotgelber Körper ausgefallen, der in seinem Aussehen sehr an Isatin erinnerte, der beim Kochen aber rasch verschwand und dem rotvioletten Körper Platz machte.

Da diesmal unter den von Curtius angegebenen Bedingungen gearbeitet worden war, nur an Stelle von Hydrazinhydrat Hydrazinsulfat angewendet wurde, konnte der verschiedene Verlauf der Reaktion nur durch die Wirkung der Schwefelsäure des Hydrazinsulfats erklärt werden.

Um auf die Richtigkeit dieser Vermutung zu prüfen, wurde nun so verfahren, daß, genau nach den Angaben von Curtius,[1]) durch einstündiges Kochen einer Lösung von Isatin in absolutem Alkohol, mit Hydrazinhydrat, das blaßgelbe Hydrazisatin hergestellt wurde. Nun wurden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugesetzt; sofort fiel ein rotgelber Körper aus, der beim weiteren Kochen rasch in den rotvioletten überging. Im Filtrate konnte die Anwesenheit von Hydrazinsulfat nachgewiesen werden; es hatte sich somit die Bildung des rotgelben Körpers aus dem Hydrazisatin unter Abspaltung von Hydrazin, das dann mit der Schwefelsäure Hydrazinsulfat bildete, vollzogen.

Es entstehen so also bei der Einwirkung des Hydrazinsulfats auf Isatin mehrere verschiedene Körper nebeneinander, die auch

---

[1]) J. pr. [2] 44, 188; B. 22, 2162.

voneinander getrennt wurden. Es wurde folgendermaßen vorgegangen:

22 g Isatin wurden in 250 ccm siedenden Alkohols gelöst und der kochenden Lösung wurde eine Auflösung von 20 g Hydrazinsulfat in heißem Wasser zugesetzt. Nun wurde so lange gekocht, bis die hierbei sofort aufgetretene rotgelbe Fällung in den rotvioletten Körper sich verwandelt hatte. Dann wurde ein wenig abkühlen gelassen und abgesaugt. Der rotviolette Körper war so in schönen glänzenden Nadeln erhalten worden. Durch Waschen mit siedendem Wasser wurde er von anhaftenden Mengen Hydrazinsulfats und Hydrazisatins befreit. Er gab sodann einen Schmelzpunkt von 289° unter Zersetzung.

Das Filtrat von dem rotvioletten Körper hatte rotgelbe Farbe; beim Stehen schied es lichtgelbe Nadeln ab, die mit Hydrazinsulfatkristallen verunreinigt waren. Sie wurden abgesaugt und zur Trennung mit verdünntem Ammoniak gekocht, wodurch das Hydrazinsulfat in Lösung ging, während die gelben Nadeln fast ganz ungelöst blieben. Nachdem mit kaltem Wasser das Ammoniak weggewaschen worden war, wurden die gelben Kristalle auf einem Tonteller getrocknet. Ihr Schmelzpunkt war 219°, also der des Curtius'schen Hydrazisatins; die Identität mit diesem Körper wurde auch durch die Mischprobe mit einem Präparate, das nach den Angaben von Curtius hergestellt worden war, erwiesen.

Das Filtrat, das nach Absaugen des Hydrazisatins erhalten worden war, wurde nun eingedampft. Doch um die Schwefelsäure unschädlich zu machen, wurde sie zuvor mit der gerade nötigen Menge an Baryumchlorid ausgefällt und abfiltriert. Beim Eindampfen schied sich sehr voluminös ein rotgelber Körper ab, der abfiltriert wurde. Es wurde nur sehr wenig von ihm erhalten. Sein Aussehen war das des Isatins, doch ergab der Schmelzpunkt, daß es ein davon verschiedener Körper war. Er färbte sich beim Erhitzen im Schmelzpunktsröhrchen immer dunkler, wurde schließlich dunkelviolett und schmolz bei 289° unter Zersetzung, also bei derselben Temperatur wie der rotviolette Körper, in den er sich vorher umgewandelt hatte. Mit

Alkohol ein wenig erwärmt, löste sich der rotgelbe Körper, doch dafür fiel sofort der rotviolette aus.

Dieser rotgelbe Körper war derselbe, der sofort beim Zusatz des Hydrazinsulfats zur Isatinlösung entstanden war; ebenso war er identisch mit dem aus dem Curtius'schen Hydrazisatin durch Zusatz von Schwefelsäure sofort entstandenen rotgelben Körper. Durch Kochen der alkoholischen Lösung war dann in beiden Fällen die Verwandlung in den rotvioletten Körper rasch vor sich gegangen.

Die Untersuchungen von Curtius und Thun[1]) über das von ihnen hergestellte Hydrazisatin hatten ergeben, daß dieses beim Kochen mit Mineralsäuren unter Wasseraufnahme wieder in seine Komponenten, also in Isatin und in Hydrazin zerfällt. Diese Untersuchungsresultate stehen mit den meinigen nicht im Einklang. Meine Untersuchungen haben vielmehr gezeigt, daß hierbei der schon besprochene rotgelbe Körper entsteht, der allerdings in seinem Aussehen dem Isatin völlig gleicht, sonst aber davon recht verschieden ist.

Die drei verschiedenen Körper, die durch die Einwirkung des Hydrazinsulfats auf alkoholische Isatinlösung erhalten worden waren, wurden auch der Analyse zugeführt. Um den rotvioletten Körper rein zu erhalten, wurde das auf die schon angegebene Weise erhaltene Produkt aus Pyridin umkristallisiert. Der blaßgelbe Körper wurde noch vor der Analyse aus Alkohol umkristallisiert. Der rotgelbe Körper konnte jedoch, nach der schon angegebenen Methode gewonnen, nicht für Verbrennungszwecke gebraucht werden, da er mit dem rotvioletten Körper verunreinigt war, wie die mikroskopische Untersuchung ergab und eine Reinigung durch Umkristallisieren bei diesem Körper infolge seines raschen Überganges in den rotvioletten Körper nicht möglich ist. Das Material, das von dem rotgelben Körper zur Verbrennung gebracht wurde, war vielmehr nach einer später zu erörternden Methode gewonnen worden.

---

[1]) J. pr. [2] 44, 133.

Analysen:

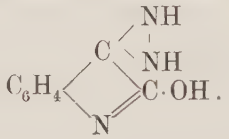
a) Blaßgelber Körper: Material vor der Verbrennung bei 120° getrocknet.

0,1521 g Substanz gaben 0,3342 g CO_2 und 0,0632 g H_2O.

0,1061 g Substanz gaben 25,3 ccm N bei b = 709 mm und t = 13°.

Berechnet für das Curtius'sche Hydrazisatin ($C_8H_7ON_3$):		Gefunden:
C	59,60 %	59,93 %
H	4,38 %	4,65 %
N	26,09 %	26,14 %.

Wie schon die Schmelzpunktsbestimmung es ergeben hatte, ergab also auch die Analyse, daß dieser Körper das von Curtius bereits erhaltene Hydrazisatin war, dem die Formel zukommt:



b) Rotgelber Körper: zuvor bei 105° getrocknet.

0,1213 g Substanz lieferten 0,2931 g CO_2 und 0,0394 g H_2O.

0,1299 g Substanz lieferten 22,6 ccm N bei b = 718 mm und t = 15°.

Gefundene Werte:

C	65,90 %
H	3,63 %
N	19,14 %.

c) Rotvioletter Körper: zuvor bei 140° getrocknet.

0,1081 g Substanz lieferten 0,2626 g CO_2 und 0,0354 g H_2O.

0,2090 g Substanz lieferten 37,4 ccm N bei b = 705 mm und t = 16°.

Gefundene Werte:

C	66,25 %
H	3,67 %
N	19,30 %.

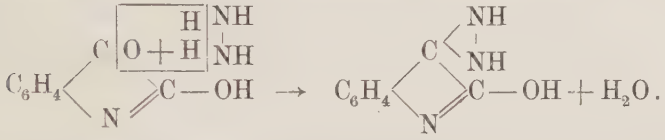
Die Analyse der beiden letzten Körper hatte beinahe übereinstimmende Werte ergeben. Die einfachste empirische Formel,

die sich für beide berechnen läßt, ist $C_8H_5ON_2$, deren Werte folgende sind:

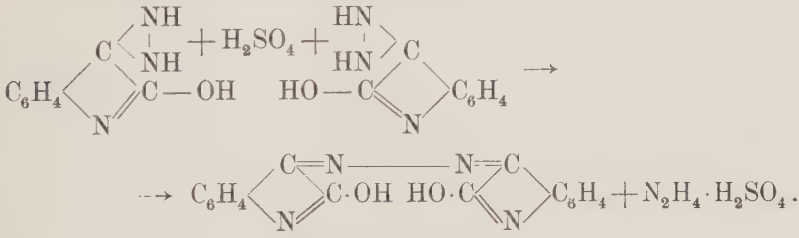
C	66,18 %
H	3,47 %
N	19,32 %.

Tatsächlich kommt aber beiden Körpern die doppelte Formel zu: $C_{16}H_{10}O_2N_4$. Dies geht aus ihrer Entstehung hervor. Die Bildung der drei Körper nebeneinander durch Einwirkung von Hydrazinsulfat auf alkoholische Isatinlösung ist nämlich folgendermaßen zu erklären:

Zunächst wirkt das Hydrazin des Hydrazinsulfates auf das Isatin unter Bildung des Curtius'schen Hydrazisatins:



Darauf wirkt dann die Schwefelsäure des Hydrazinsulfates ein; sie spaltet, wie schon berichtet wurde, Hydrazin ab, unter Bildung von Hydrazinsulfat. Dieser Vorgang findet zwischen zwei Molekülen Hydrazisatin statt:

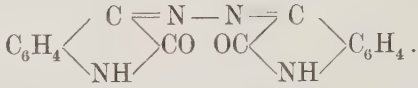


rotgelber Körper

Es tritt dann Bindung zwischen den beiden N ein und man gelangt zu der Formel $C_{16}H_{10}O_2N_4$ für den rotgelben Körper, wie es auch die Analyse ergeben hatte. Auch die aufgeschriebene Konstitution deckt sich mit den Eigenschaften dieses Körpers. Er wäre danach 3,3-Hydrazo-Di-Pseudoisatin. In Alkali ist er sehr leicht löslich, was für die Pseudoform des Isatins spricht.

Auf diesen Körper, der überaus labil ist, wirkt nun weiter der Alkohol ein und bewirkt dadurch die Bildung des rotvioletten

Körpers. Dieser rotviolette Körper ist in kaltem Alkali fast gar nicht löslich, in heißem löst er sich und es vollzieht sich wieder ein Übergang in den rotgelben Körper. Da die Analyse dieselbe Formel für beide Körper ergab, beide auch denselben Schmelzpunkt besitzen und der Übergang der einen Form in die andere sich mit größter Leichtigkeit vollzieht, handelt es sich da wohl um desmotrope Formen. Dem rotvioletten Körper kommt dann, wegen seines Verhaltens gegen Alkali, folgende Konstitutionsformel zu:



Danach ist der rotviolette Körper 3,3-Hydrazo-Diisatin.

Es liegt hier also der interessante Fall vor, daß es gelungen ist, eine Verbindung der Isatinreihe in zwei desmotropen Formen, welche der Laktim-, bezw. Laktamform, entsprächen, zu erhalten.

Ein derartiger Fall in der Isatinreihe ist bereits beobachtet worden. Es handelt sich da um das Isatinanil, das von Pummerer auch in zwei desmotropen Formen gefaßt wurde.[1])

Wie aus der Formel des rotvioletten Körpers hervorgeht, ist zu seiner Bildung auf zwei Moleküle Isatin nur ein Molekül Hydrazinsulfat nötig. Wenn in diesen Verhältnissen gearbeitet wird, wird der rotviolette Körper frei von Hydrazinsulfat erhalten und man erspart das Auswaschen mit kochendem Wasser.

Wenn mit genügender Menge Alkohol gearbeitet wird und nach Ausfallen des rotvioletten Körpers noch längere Zeit das Kochen fortgesetzt wird, um alles Hydrazo-Di-ψ-Isatin in Hydrazo-Diisatin umzuwandeln, gelingt es, da der rotviolette Körper selbst in siedendem Alkohol nur spurenweise löslich ist, diesen Körper ganz allein und in vollkommen theoretischer Ausbeute zu erhalten.

Dies gelang beim Arbeiten unter folgenden Bedingungen: 33 g Isatin wurden in 500 ccm Alkohol gelöst. Der siedenden Lösung wurde eine kochende Lösung von 14,6 g Hydrazinsulfat in 100 ccm Wasser zugesetzt. Dann wurde bei aufgesetztem

[1]) B. 44, 338.

Kühler noch eine Stunde das Kochen fortgesetzt, während welcher Zeit sich die Umwandlung des zuerst ausgefallenen rotgelben Körpers in den rotvioletten vollkommen vollzog. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

Das Hydrazo-Diisatin wird auf diese Weise gleich in schönen, rotvioletten, glänzenden Nadeln erhalten. Es ist in Wasser, Äther, Benzol, Xylol, Methylal, Benzoësäureäthylester, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff ganz unlöslich. In Eisessig ist es in der Hitze etwas löslich und kommt daraus beim Erkalten in Nadeln von büschel- oder sternförmiger Gruppierung heraus. In Pyridin ist es verhältnismäßig leicht löslich: 1 g in 100 ccm siedenden Pyridins. Daraus kristallisiert es ebenfalls in schönen Nadeln. Es schmilzt bei 289° unter lebhafter Zersetzung. Von verdünnten Mineralsäuren wird es nicht angegriffen; beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure verkohlt es. Mit verdünnter Alkalilauge versetzt, löst es sich in der Kälte nur sehr langsam und wenig mit roter Farbe; beim Erhitzen geht es rascher. Die Farbe wird hierbei dunkelrot, später lichter und beim Stehen oder rascher beim weiteren Kochen wird sie rotgelb. Auf Zusatz von Salzsäure wird daraus das rotgelbe Hydrazo-Di-ψ-Isatin gefällt. Es vollzieht sich also bei der Behandlung mit Alkalilauge eine Umwandlung des rotvioletten in den rotgelben Körper. — Beim Reiben wird der rotviolette Körper stark elektrisch.

Das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin war bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf die alkoholische Isatinlösung nur in ganz geringen Mengen erhalten worden und immer gemengt mit Nadeln des rotvioletten Körpers. In größerer Menge und frei von diesen Beimengungen, gelang es, ihn unter folgenden Bedingungen zu erhalten:

Es wurde Hydrazisatin, das nach der Vorschrift von Curtius hergestellt worden war,[1]) als Ausgangsmaterial verwendet. 4 g desselben wurden unter Erhitzen in verdünnter Essigsäure, die durch Mischen von 200 ccm Wasser mit 200 ccm Eisessig hergestellt worden war, gelöst. Die klare Lösung wurde in mehrere

[1]) J. pr. [2] 44, 188; B. 22, 2162.

kleine Portionen geteilt, von denen jede für sich mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt, aufgekocht und nun möglichst rasch unter der Wasserleitung abgekühlt wurde. Es fiel hierbei der rotgelbe Körper sehr voluminös aus und er wurde sofort abgesaugt und gut am Tonteller abgetrocknet. Hauptbedingung bei seiner Reingewinnung ist die rasche Abkühlung und die rasche Trennung von Flüssigkeit, um den Übergang in den rotvioletten Körper zu vermeiden. Auf diese Weise hergestelltes Material erwies sich unter dem Mikroskope als völlig einheitlich und wurde auch zu den Analysen verwendet.

Auch auf folgendem Wege gelang es, zu reinem Hydrazo-Di-γ'-Isatin zu kommen: 4 g des rotvioletten Hydrazo-Diisatins wurden in 150 ccm Normalnatronlauge unter Erhitzen gelöst. In der Siedehitze löste sich alles und die Farbe der Flüssigkeit, die anfangs dunkelrot gewesen war, wurde zum Schluß lichter. Dann wurde in der Hitze allmählich mit konzentrierter Salzsäure bis zur saueren Reaktion versetzt und der ausgefallene rotgelbe Körper dann gleich filtriert. Nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser wurde er am Tonteller getrocknet.

Das Hydrazo-Di-γ'-Isatin ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit Wasser tritt Umwandlung in den rotvioletten Körper ein. In Alkohol, Benzol und Eisessig ist es in der Kälte etwas löslich; beim Erwärmen oder auch schon beim längeren Stehen mit diesen Lösungsmitteln tritt die Umlagerung ein. In Äther ist es fast unlöslich. Angestellte Umkristallisierungsversuche ergaben, daß sich nur ganz geringe Mengen in folgender Weise umkristallisieren lassen: Das Produkt wird mit Alkohol in der Kälte geschüttelt, das Ungelöste abfiltriert und das Filtrat mit Äther oder besser mit Ligroïn versetzt. Es kommt da in rotgelben, verfilzten, gekrümmten, haarartigen Nadeln heraus, die aber rasch filtriert und getrocknet werden müssen. Der Schmelzpunkt ist 289° unter lebhafter Zersetzung; vorher wird die Farbe immer dunkler, schließlich rotviolett. In verdünnten Säuren ist es unlöslich. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es verkohlt. In verdünnter Alkalilauge ist es schon in der Kälte sehr leicht mit anfangs roter Farbe löslich, die beim Erhitzen dunkler wird; schließlich aber wird beim Stehen oder rascher beim weiteren

Kochen die Farbe lichter, schließlich rotgelb, und auf Zusatz von Salzsäure fällt das unveränderte Hydrazo-Di-ψ-Isatin aus.

Die Eigenschaften des Hydrazisatins sind bereits von Curtius und Thun[1]) mitgeteilt. Zu ergänzen wäre, daß es in verdünnten Mineralsäuren in der Kälte fast unlöslich ist. Beim Erhitzen löst es sich mit rotgelber Farbe und das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin fällt aus. In konzentrierten Mineralsäuren löst es sich schon in der Kälte und auf Zusatz von Wasser fällt der rotgelbe Körper aus. In verdünnter Kalilauge ist es in der Kälte schwer, beim Erhitzen leichter, mit gelbroter Farbe löslich. Auf Zusatz von Salzsäure wird daraus unverändertes Hydrazisatin zurückgewonnen, das dann allerdings beim Stehen oder Kochen, infolge überschüssiger Säure, in das Hydrazo-Di-ψ-Isatin übergeht.

Reduktion der Hydrazo-Diisatine.

Durch Einwirkung des Hydrazinsulfates auf alkoholische Isatinlösung waren also zwei Körper, die Hydrazo-Diisatine, erhalten worden, die offenbar, nach ihrer Konstitution zu schließen, bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid die Azetylverbindungen des 3-Aminooxindols liefern würden, ohne daß nebenbei noch ein anderes Produkt entstünde.

Es wurden diesbezügliche Versuche angestellt:

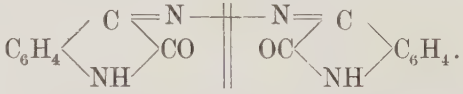
6 g des 3,3-Hydrazo-Diisatins wurden mit 120 ccm Essigsäureanhydrid gekocht, wobei jedoch nur teilweise Lösung eintrat. In die kochende Lösung wurde allmählich Zinkstaub eingetragen, wobei rasch Reduktion unter Entfärbung auf lichtgelb eintrat. Hierzu waren 16 g Zinkstaub nötig. Sodann wurde heiß filtriert und das Essigsäureanhydrid durch Verdampfen im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde einigemale mit heißem Wasser dekantiert, um beigemengtes Zinkazetat zu entfernen. Dann wurde er am Tonteller getrocknet. Er stellte sich wirklich als ein Gemisch des Diazetyl-3-Aminooxindols und des Triazetyl-3-Aminooxindols heraus. Die Trennung der beiden Verbindungen geschah dann wieder in derselben Weise, wie es schon früher angegeben wurde, durch fraktioniertes Auskochen mit Benzol.

[1] J. pr. [2] 44, 188.

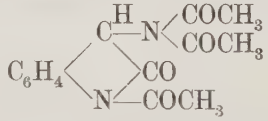
Je nach der Dauer des Kochens und der Menge des verwandten Essigsäureanhydrids schwankten wieder die Mengen an Di- und Triazetylprodukt. — Die Ausbeute, die diese Reduktion an Reduktionsprodukt lieferte, betrug, auf die den Azetylverbindungen entsprechende Base berechnet, 96 % der theoretischen.

Die an dem 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin in gleicher Weise mit Zink und Essigsäureanhydrid vorgenommenen Reduktionsversuche ergaben, daß sich der Körper beim Kochen mit Essigsäureanhydrid rasch und vollständig in das 3,3-Hydrazo-Diisatin umwandelt, der dann in der eben angeführten Weise reduziert wird und hierbei die beiden Azetylverbindungen liefert.

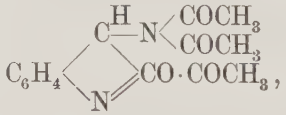
Die Reduktion der Hydrazo-Diisatine verläuft also einfach in der Weise, daß das 3,3-Hydrazo-Diisatin in der Mitte zwischen den beiden Hydrazinstickstoffen gespalten wird, worauf beide Teile für sich reduziert und azetyliert werden:



Für das Triazetyl-3-Aminooxindol wurde bereits bei der Reduktion des Isatinphenylhydrazons die Formel



aufgestellt. Es war dort allerdings noch zweifelhaft, ob nicht folgende Formel dafür in Betracht käme:



wonach sich die Azetylverbindung dann von dem 3-Amino-ψ-Oxindol ableiten würde.

Aus dem Umstande aber, daß das 3,3-Hydrazo-Diisatin direkt mit Zink und Essigsäureanhydrid zu den Azetylverbindungen reduziert wird, während das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin zuvor Umlagerung erfährt, kann wohl der Schluß gezogen werden, daß

die zuerst für die Triazetylverbindung aufgeschriebene Formel die richtige ist, daß sie sich also vom 3-Aminooxindol ableitet.

Natürlich leitet sich dann auch die Diazetylverbindung vom 3-Aminooxindol ab, wie es auch in der für sie aufgestellten Formel zum Ausdrucke kommt.

Es wurde auch untersucht, ob das Curtius'sche Hydrazisatin bei der Reduktion mit Zink und Essigsäureanhydrid die gleichen Azetylverbindungen liefert. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid löste sich alles mit gelber Farbe auf. Als dann etwas Zinkstaub zugesetzt wurde, trat prächtige Rotfärbung auf und es schied sich auch ein rotgefärbter Körper aus. Beim weiteren Zusatz von Zink verschwand der rote Körper, die Färbung der Flüssigkeit wurde lichter, heliotropfarbig und es schied sich auch ein heliotropfarbiger Körper über dem Zinkstaube ab, während die darüber stehende Flüssigkeit ganz farblos wurde. Die Reduktion des Hydrazisatins führt demnach zu anderen Produkten. Diese konnten jedoch wegen Zeitmangels nicht näher untersucht werden.

Abspaltung der Azetylgruppen von den Azetylverbindungen.

Wie vorgenommene Versuche ergeben hatten, tritt beim Kochen der Azetylverbindungen mit verdünnter Schwefelsäure und Alkohol der Geruch von Essigäther auf, ein Zeichen dafür, daß durch die Schwefelsäure eine Abspaltung der Azetylgruppen stattfindet. Es wurde versucht, auf diese Weise zu der Base zu gelangen, die den beiden Azetylverbindungen entspricht.

Es wurde etwas von der Diazetylverbindung mit viel verdünnter Schwefelsäure gekocht. Während des Kochens war deutlich der Geruch entweichender Essigsäure wahrnehmbar. Nach langem Kochen hatte sich alles mit gelblicher Farbe gelöst. Es wurde nun mit Natronlauge in der Hitze alkalisch gemacht. Es trat hierbei Violettfärbung auf. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt, der violette Farbe annahm, aber doch nur wenig von dem färbenden Körper aufnahm. Nach Verdampfen des Äthers blieb ein rotviolettes Öl zurück, das dann erstarrte. Die früher mit Äther ausgeschüttelte Flüssigkeit wurde ein-

gedampft und lieferte hierbei außer Natriumsulfat noch einen rotgelben und einen braunvioletten Körper. Keiner der drei erhaltenen Körper war die gesuchte Base.

Daher wurde dieser Weg, um zur Base zu gelangen, verlassen und andere weiter unten besprochene Methoden versucht, aber es ergab sich, daß die Base nicht faßbar ist, vielmehr stets diese eben erwähnten drei Körper liefert. Auf diese Körper wird noch später eingegangen werden.

Das salzsauere Salz der Base konnte erhalten werden, die freie Base nicht.

Dieses salzsauere Salz der Base, über dessen Gewinnung später berichtet werden wird, konnte auch aus der Diazetylverbindung erhalten werden. Sie wurde mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Dann wurde mit Baryumchlorid die Schwefelsäure ausgefällt, jedoch jeder Überschuß an Baryumsalz vermieden. Nach dem Filtrieren wurde unter Schwefelwasserstoffeinleiten eingedampft und es wurde so das salzsauere Salz der Base, das sich mit dem nach der später zu erörternden Methode dargestellten Salze als identisch erwies, erhalten.

Die Triazetylverbindung erwies sich in ihrem Verhalten vollkommen so wie die Diazetylverbindung; man gelangt mit ihr zu denselben Produkten wie bei jener.

Reduktionsversuche mit Natriumhydrosulfit.

Da die Abspaltung der Azetylgruppen nicht zu der gesuchten Base führten, wurden Reduktionsversuche mit Natriumhydrosulfit an den beiden Hydrazo-Diisatinen angestellt, in der Erwartung, dadurch die Base zu erhalten. Obwohl diese Versuche anders verliefen, seien sie hier erwähnt.

Die Reduktion des 3,3-Hydrazo-Diisatins mit Natriumhydrosulfit geht ganz glatt in Pyridinlösung und in alkoholischer Suspension vor sich. Schwierig geht sie in wäßriger Lösung vor sich. Es tritt in allen drei Fällen Entfärbung bis auf lichtgelb ein. Die entfärbte Lösung auf Filtrierpapier gegossen, küpte sich nicht an der Luft. Das Papier mit Natronlauge befeuchtet, färbte sich sofort rotviolett, doch ging die Färbung

rasch in ein mißfarbiges Braunrot über. Ammoniakdämpfen ausgesetzt, nahm das mit der reduzierten Flüssigkeit befeuchtete Filtrierpapier rotviolette Färbung an, gleich darauf trat jedoch wieder Entfärbung ein. Mit Sodalösung versetzt, färbte sich das Filtrierpapier sehr schön blau, doch schon nach wenigen Minuten trat völlige Entfärbung ein.

Um das Reduktionsprodukt zu gewinnen, wurde in alkoholischer Suspension gearbeitet. 3 g des rotvioletten Körpers wurden mit 120 ccm Alkohol gekocht. Zur siedenden Flüssigkeit wurde zeitweilig etwas frisch bereitete Lösung von Natriumhydrosulfit in Wasser zufließen gelassen. Es trat rasch Reduktion ein und die Flüssigkeit nahm schließlich gelbe Färbung an. Es waren hierzu 7 g Natriumhydrosulfit nötig. Nach dem Erkalten wurde von Ausgeschiedenem abfiltriert, das sich jedoch als durchaus anorganischer Natur herausstellte. Das Filtrat wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt und stehen gelassen. Es schied sich da eine schwefelgelbe Kristallisation aus, die aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestand. Aus der Mutterlauge wurden noch weitere Kristallisationen durch Verdampfen eines Teiles des Alkohols und neuerliche Verdünnung mit Wasser gewonnen. Das zur Analyse verwandte Produkt wurde durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser gereinigt. Es wurde vorher bei 105° getrocknet.

Analyse:

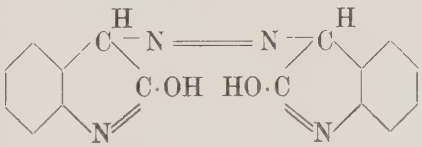
0,1268 g Substanz lieferten 0,3049 g CO_2 und 0,0552 g H_2O.

0,1310 g Substanz lieferten 23,4 ccm N bei b = 704 mm und t = 15°.

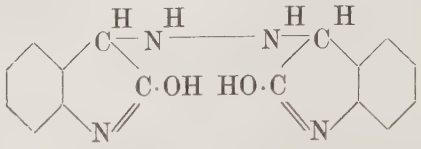
Gefunden:

C	65,57 %
H	4,87 %
N	19,26 %.

Für diese Werte kämen zwei Formeln in Betracht; einmal: $C_{16}H_{12}O_2N_4$ mit der Konstitution:



und dann: $C_{16}H_{14}O_2N_4$ mit der Konstitution:

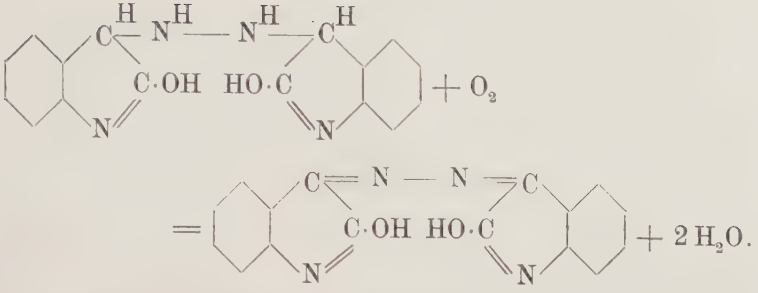


Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2N_4$:		Gefunden für $C_{16}H_{14}O_2N_4$:
C	65,72 %	65,27 %
H	4,83 %	4,80 %
N	19,18 %	19,05 %.

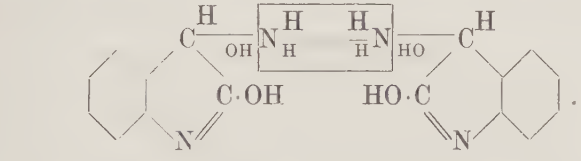
Vollkommenere Übereinstimmung der Werte ergibt sich mit der ersten Formel, mit $C_{16}H_{12}O_2N_4$; da jedoch das Reduktionsprodukt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reduziert, muß ihm die zweite Formel, $C_{16}H_{14}O_2N_4$, die die reduzierende Hydrazogruppe enthält, zukommen. Auch sonst spricht das weitere Verhalten für diese Formel. Das Produkt, das bei der Reduktion des 3,3-Hydrazo-Diisatins mit Natriumhydrosulfit entsteht, wäre demnach 3-ψ-Oxindol-Hydrazo-3-ψ-Oxindol oder 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol.

Daß es sich hier um die Pseudoform des Oxindols handelt, folgt daraus, daß sich dieses Produkt schon in kalter Alkalilauge sehr leicht löst. Es war demnach bei der Reduktion des 3,3-Hydrazo-Diisatins außer einer Wasserstoffanlagerung noch eine Umlagerung der Laktam- in die Laktimform erfolgt.

Das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol bildet kleine schwefelgelbe Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind. In Alkohol ist es schon in der Kälte sehr leicht lölich, durch Wasserzusatz fällt es wieder aus. In Benzol ist es in der Kälte und Hitze sehr wenig löslich. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, zersetzt es sich zwischen 140—142° unter Verkohlung, ohne vorher geschmolzen zu sein. Eine alkoholische Lösung unter Zusatz von Ferrichlorid gekocht, färbt sich anfangs dunkelrotbraun, dann rasch lichter und beim Verdünnen mit Wasser fällt das rotgelbe 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin aus. Dasselbe Produkt erhält man auch gleich, wenn man das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol mit Wasser kocht. Da bewirkt der Sauerstoff der Luft die Oxydation. Der Vorgang ist der:



In Alkalilauge löst sich das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol bereits in der Kälte mit roter Farbe. Beim Zusatz von Säure fällt ein rotgelber Körper aus, der Isatin ist, da er mit salzsauerem Phenylhydrazin das Fischer'sche Isatinphenylhydrazon liefert und auch den Schmelzpunkt des Isatins gibt. Das Filtrat vom Isatin reduziert Fehling'sche Lösung; es wurde demnach bei der Isatinbildung Hydrazin abgespalten. Der Vorgang geht dann so vor sich, daß durch die Lauge 2 Moleküle Wasser angelagert werden, wodurch Hydrazin entsteht, das abgespalten wird und 2 Moleküle Dioxindol, die aber gleich zu Isatin oxydiert werden:



In verdünnter Salzsäure ist das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol in der Kälte unlöslich, in der Hitze sehr schwer löslich.

Die Reduktion des rotgelben 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatins mit Natriumhydrosulfit lieferte dasselbe Reduktionsprodukt wie das 3,3-Hydrazo-Diisatin, also 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol. Die Reduktion tritt hier nämlich erst ein, nachdem die Umlagerung des rotgelben in den rotvioletten Körper sich vollzogen hatte, was bereits vor dem Zusatz des Natriumhydrosulfits durch das Erwärmen mit Alkohol geschah. Dann verläuft die Reduktion natürlich so weiter, wie es schon beim Hydrazo-Diisatin angegeben wurde.

Auch am Curtius'schen Hydrazisatin wurden Reduktionsversuche mit Natriumhydrosulfit vorgenommen, doch stellte es

sich heraus, daß es dadurch überhaupt unverändert bleibt, keine Reduktion erleidet.

Die Reduktion der beiden Hydrazo-Diisatinverbindungen mit Natriumhydrosulfit hatte demnach nicht zu der den Azetylverbindungen entsprechenden Base geführt. Zur Entstehung dieser Base wäre eine Spaltung des Moleküls in der Mitte zwischen den beiden $=N-N=$ nötig gewesen. Das Natriumhydrosulfit ist jedoch hierzu ein zu schwaches Reduktionsmittel; das Molekül bleibt bei dieser Reduktion ganz erhalten und nimmt nur Wasserstoff auf.

Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, daß auch versucht wurde, das Isatinphenylhydrazon mit Natriumhydrosulfit zu reduzieren. Es wurde sowohl in Pyridin-, in alkoholischer Lösung wie in wäßriger Suspension gearbeitet, jedoch gelang es auf keine Weise eine Reduktion herbeizuführen. Es wurde immer wieder unverändertes Isatinphenylhydrazon zurückerhalten.

Reduktion der Hydrazisatinverbindungen mit Witt'scher Lösung.

Die bisher versuchten Wege, zur Base der Azetylverbindungen zu gelangen, hatten andere Produkte geliefert. Es wurde nunmehr die Reduktion der Hydrazo-Diisatine und des Hydrazisatins mit Witt'scher Lösung versucht, ob diese vielleicht zunächst das salzsauere Salz der Base liefern würde.

a) Reduktion von 3,3-Hydrazo-Diisatin.

Mit 3,3-Hydrazo-Diisatin angestellte Versuche ergaben, daß es sowohl in essigsauerer Lösung, als auch in Alkohol verteilt, von Witt'scher Lösung (400 g $SnCl_2$ in 1 l konz. HCl) glatt reduziert wird. Aber auch als der rotviolette Körper direkt mit Witt'scher Lösung übergossen und gekocht wurde, trat Entfärbung bis auf lichtgelb ein. Um das Reduktionsprodukt zu gewinnen, wurde dann das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und nachher das Filtrat eingedampft; während des Eindampfens mußte aber Schwefelwasserstoff eingeleitet werden, da sonst statt eines weißen, ein ganz brauner Rückstand erhalten worden wäre.

Es wurde folgendermaßen verfahren: 3 g des 3,3-Hydrazo-Diisatins wurden mit 40 ccm Witt'scher Lösung übergossen und gekocht. Es trat rasch Reduktion ein und es resultierte eine lichtgelbe Lösung. Um das Zinn mit Schwefelwasserstoff wegzuschaffen, verfährt man am besten so, daß man durch Auflösen der entsprechenden Menge Zinn in der reduzierten Flüssigkeit zunächst die Stanni- in die Stannoverbindung überführt und nun erst nach starker Verdünnung mit Wasser mit Schwefelwasserstoff, und zwar in der Hitze, fällt. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Einleiten in der Kälte hier keine vollständige Ausfällung des Zinns herbeiführt, daß dann immer noch beim Eindampfen nachträglich Zinn ausfällt. Es liegt hier offenbar der Fall vor, daß das Zinn mit dem zu gewinnenden salzsaueren Salze ein Doppelsalz liefert, das erst in der Hitze durch Schwefelwasserstoff gespalten wird. Nach dem Filtrieren vom Zinniederschlage wurde unter Schwefelwasserstoffeinleiten auf ein kleines Volumen eingedampft, dann erkalten gelassen. Da schied sich ein gelblichweißes Produkt ab, das abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde weiter unter Schwefelwasserstoffeinleiten eingeengt, gab aber immer unreinere Produkte, da die sich immer mehr konzentrierende Salzsäure zersetzend auf das Produkt einwirkt. Es wurde sodann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bei Gegenwart von Ätzkalistangen möglichst rasch getrocknet. Im feuchten Zustande bewirkt hierbei die anhaftende Salzsäure immer eine Dunkelbraunfärbung des Produktes. Von diesem färbenden Körper kann es durch Schütteln mit Äther befreit werden, wobei der Äther den färbenden Bestandteil löst, und es resultiert sodann ein gelblichweißer Körper. Dieser wurde aus Alkohol unter Ätherzusatz umkristallisiert und so in reinweißen, prachtvoll schimmernden Blättchen erhalten. Diese wurden im Vakuumexsikkator getrocknet und dann zur Analyse verwendet.

Analyse:

0,1406 g Substanz gaben 0,2680 g CO_2 und 0,0648 g H_2O.

0,1356 g Substanz gaben 19,3 ccm N bei $b = 720$ mm und $t = 20°$.

Chlorbestimmung nach der Kalkmethode: 0,2201 g Substanz gaben 0,1736 g AgCl.

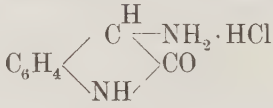
Gefunden:

C	51,98 %
H	5,16 %
N	15,33 %
Cl	19,51 %.

Daraus ergibt sich eine empirische Formel $C_8H_9N_2OCl$, deren berechnete Werte folgende sind:

C	52,02 %
H	4,92 %
N	15,18 %
Cl	19,21 %.

Die Konstitutionsformel, die sich dafür ergibt, ist folgende:



Darnach entsteht bei der Reduktion des 3,3-Hydrazo-Diisatins salzsaueres 3-Aminooxindol, also das salzsauere Salz der Base, die zu den beiden Azetylverbindungen gehört.

Das salzsauere 3-Aminooxindol ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem leicht löslich und kommt in mikroskopisch kleinen Blättchen heraus. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht löslich. In Äther und Benzol ist es sehr schwer, in Eisessig verhältnismäßig leicht löslich. Umkristallisieren läßt es sich aus Alkohol durch Ätherzusatz; auf 1 g des Salzes sind 60 ccm Alkohol nötig. Man erhält dann das Salz in sehr schönen reinweißen Sphärokristallen oder in länglichen Blättchen von wunderbarer Interferenz. Sie sind wasserfrei. Wo die noch feuchten Blättchen mit dem Filter in Berührung sind, färben sie sich rötlich. Den späteren Mutterlaugen muß man, um reine Kristallisationen zu erzielen, etwas konzentrierte Salzsäure zusetzen, um die beim Eindampfen auftretende Dissoziation des salzsaueren Salzes, die sich durch eine gelbbraune Färbung der Lösung kundgibt, zurückzudrängen. Aus der letzten Mutterlauge gewinnt man beim vollständigen Eindampfen etwas

3,3-Bisindolindigo neben Isatin, beides Produkte, die aus der durch die geringe Dissoziation in Freiheit gesetzten Base sich bildeten. Auf diese Vorgänge wird noch später eingegangen werden.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, färbt sich das salzsauere 3-Aminooxindol oberhalb 100° lichtrot, beim weiteren Erhitzen immer dunkler, schließlich tritt Sinterung ein, ohne daß es aber bis 300° geschmolzen wäre. Im Vakuum ist es sublimierbar. Heiße wäßrige oder alkoholische Lösungen auf Filtrierpapier gegossen, färben das Papier intensiv violettrot. Daß diese Färbung nicht auf einen Oxydationsvorgang zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß ein mit kalter Lösung begossenes Filtrierpapier, das an einigen Stellen mit Ferrichlorid betupft wurde, sich nicht an diesen Stellen, sondern nur dort, wo es nachträglich erwärmt wurde, violettrot färbt. Es handelt sich hier vielmehr um einen Dissoziationsvorgang, der durch die Wärme herbeigeführt wird.

Bringt man Wolle in eine kalte wäßrige oder alkoholische Lösung des salzsaueren Salzes, so nimmt die Lösung eine intensive violettrote Färbung an, ohne daß die Wolle sich färben würde. Erhitzt man, so zieht die Wolle ein tiefes Violettrot aus der Lösung. Die Färbung ist waschecht, jedoch nicht lichtecht. Durch ein Nachchromieren der violettroten Wolle schlägt die Färbung in ein grünstichiges Gelbbraun um, die licht- und waschecht ist.

Bringt man Baumwolle in eine Lösung des salzsaueren Salzes, so tritt wohl auch die violettrote Färbung der Flüssigkeit auf, aber die Baumwolle selbst bleibt auch in der Hitze ungefärbt.

Auf den violettroten, färbenden Körper wird noch später eingegangen werden.

Ein in die Lösung des salzsaueren Salzes eingetauchter Fichtenspahn färbt sich intensiv gelb, beim Befeuchten mit Salzsäure wird die Farbe intensiv orangerot.

Pladindoppelsalz des salzsaueren 3-Aminooxindols: Da dieses Doppelsalz in Wasser leicht löslich ist, muß in alkoholischer Lösung gearbeitet werden. 0,3 g des salzsaueren Salzes

wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und zur heißen Lösung wurden 0,7 g Platinchlorid, gelöst in einigen Tropfen Wassers, zugesetzt. Beim Erkalten fielen schöne goldgelbe Kristalle, die unter dem Miskroskope betrachtet, Oktaëder mit abgestumpften Ecken zeigten. Um aus der Mutterlauge noch weitere Kristallisationen zu erhalten, muß sie im Vakuum eingedampft werden, da bei Wasserbadtemperatur Platin abgeschieden wird. Das Doppelsalz selbst verträgt auch kein Erhitzen; schon bei 60° ist es erheblich zersetzt; daher kann es nur im Vakuum getrocknet werden.

0,0805 g Platindoppelsalz gaben 0,0305 g Pt.

Gefunden: Pt 35,14 %.

Für das salzsauere 3-Aminooxindol könnten zwei Platindoppelsalze in Betracht kommen, je nachdem, ob nur die Amido-, oder außerdem noch die Imidogruppe die Salzbildung einging. Für diese beiden Fälle berechnet, ergibt sich:

$(C_8H_8N_2O)_2 \cdot H_2PtCl_6$ .... Pt 27,62 %
$C_8H_8N_2O \cdot H_2PtCl_6$ .... Pt 35,04 %.

Da der gefundene Wert sich mit dem letzteren deckt, ergibt sich, daß das 3-Aminooxindol ein Platindoppelsalz liefert, an dessen Bildung sowohl die Amido- als auch die Imidogruppe beteiligt ist.

b) Reduktion des 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatins.

Es tritt auch hier beim Kochen mit Witt'scher Lösung glatt Entfärbung bis auf lichtgelb ein, und diese Lösung in gleicher Weise weiterbehandelt, wie es beim 3,3-Hydrazo-Diisatin getan wurde, lieferte auch das gleiche Reduktionsprodukt, das salzsauere 3-Aminooxindol.

c) Reduktion des Hydrazisatins.

Beim Kochen mit Witt'scher Lösung tritt zunächst eine Rotgelbfärbung des Hydrazisatins ein, da sich unter dem Einflusse der Salzsäure die Umwandlung in das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin vollzieht. In der entfärbten Lösung findet sich ein weißer Niederschlag von Hydrazinchlorid, das bei der Entstehung des

Hydrazo-Di-γ-Isatins aus dem Hydrazisatin abgespalten wurde. Nachdem dieses durch ein säurefestes Filter entfernt wurde, ergab das Filtrat, in der schon angeführten Weise weiterbehandelt, auch wieder das salzsauere 3-Aminooxindol.

Bei der Reduktion mit Witt'scher Lösung liefern also alle drei Hydrazisatine das gleiche Reduktionsprodukt.

Dieses salzsauere 3-Aminooxindol, das hier erhalten worden war, stellte sich als identisch mit jener Verbindung heraus, die beim Verseifen der Di-, als auch der Triazetylverbindung mit verdünnter Schwefelsäure, und nachheriger Ausfällung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid erhalten worden war.

Umgekehrt gelang es auch das salzsauere 3-Aminooxindol in die beiden Azetylverbindungen überzuführen. Die Azetylierung ging bei Gegenwart von Natriumazetat glatt vor sich.

2 g des salzsaueren Salzes wurden mit 2 g Natriumazetat gemengt und mit 10 g Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Verdampfen des Anhydrids im Vakuum wurden aus dem Rückstande die anorganischen Salze mit kaltem Wasser ausgezogen. Es blieb sodann ein Gemenge der beiden Azetylverbindungen übrig, die wieder durch Benzol getrennt wurden.

Versuche zur Gewinnung der Base aus dem salzsaueren 3-Aminooxindol.

Es wurden die verschiedensten Wege eingeschlagen, um zur Base zu gelangen; alle Methoden zeigten jedoch das Gleiche, daß nämlich die Base selbst nicht faßbar ist. Schon im Augenblicke des Freiwerdens zerzetzt sie sich und es resultieren drei Zersetzungsprodukte.

Wäßrige oder alkoholische Lösungen des salzsaueren 3-Aminooxindols in der Kälte mit verdünnter Natronlauge, Sodalösung, Ammoniak oder Natriumazetatlösung versetzt, geben eine schwache Violettfärbung, die beim Stehen an Intensität bedeutend zunimmt. Werden diese Reagentien in der Hitze zugesetzt, so entsteht sofort eine äußerst intensive Violettfärbung. Wird die violette Flüssigkeit mit Äther ausgezogen, so färbt sich der Äther violettrot, ohne jedoch viel gelöst zu haben; die Lösung behält die

Hauptmenge des färbenden Körpers. Die violette Ätherlösung entfärbt sich schon nach einigen Stunden und wird gelb. Beim Verdampfen des Äthers erhält man entweder ein violettes oder ein gelbrotes Öl, je nachdem, ob man kurze oder längere Zeit nach dem Ausschütteln das Verdampfen vornimmt. Man erhält nur ganz geringe Mengen Öl, die dann beim Stehen erstarren. Die nach dem Ausschütteln mit Äther zurückgebliebene Flüssigkeit änderte beim langen Stehen ihre Farbe von violett in gelbbraun und schied allmählich auch einen dunkel gefärbten Körper ab. Rasch trat der Farbenumschlag beim Verdampfen der violetten Flüssigkeit ein. Es hinterblieb schließlich ein Abdampfrückstand, der offenbar aus einem gelbroten und einem dunkeln, braunen Körper bestand.

Die geringen Mengen an violettem Körper, die nach dem Ausschütteln mit Äther und nach dem Abdampfen desselben übriggeblieben waren, hatten ergeben, daß eine Rückverwandlung in das salzsauere Salz nicht mehr möglich ist, demnach konnte der violette Körper auch nicht die gesuchte Base sein. Es scheint vielmehr, als ob es durch eine Oxydation zur Bildung des violetten Körpers käme; dafür spricht auch der Umstand, daß beim Zusatz von alkalischer Flüssigkeit zur kalten Lösung des salzsaueren Salzes anfangs nur geringe Färbung aufgetreten war, die sich aber beim Stehen sehr vertiefte. Das wurde auf die Einwirkung des Sauerstoffes der Luft zurückgeführt.

Wie jedoch der folgende Versuch ergab, handelt es sich hier doch nicht um einen Oxydationsvorgang. Es wurde eine Probe des salzsaueren 3-Aminooxindols mit Natriumsulfitlösung gekocht, bis alles gelöst war; es entstand eine farblose Lösung, die mit Äther ausgeschüttelt wurde; auch der Äther blieb farblos. Beim Verdampfen nahm er jedoch violette Färbung an und es blieb auch ein violetter Rückstand zurück. Aber auch, als bei späteren Versuchen der farblose Äther unter Wasserstoffdurchleiten im Vakuum verdampft wurde, nahm er violette Färbung an und ließ auch den violetten Rückstand zurück. Das Entstehen dieses Produktes konnte daher nicht auf einen Oxydationsvorgang zurückgeführt werden.

Um das mühsame Ausschütteln mit Äther zu umgehen, wurde

die nach Zusatz von Ammoniak violettrot gefärbte Lösung des salzsaueren 3-Aminooxindols im Soxlethapparate mit Äther extrahiert. Nach langer Extraktion trat völlige Entfärbung der zu extrahierenden Flüssigkeit ein. Der Äther hatte die violette Farbe aufgenommen und braunviolette Krusten im Extraktionskölbchen abgeschieden. Es stellte sich auch hier wieder heraus, daß diese Krusten nicht einheitlich waren, sondern aus einem Körpergemisch bestanden.

Es wurden weitere Versuche in der Weise unternommen, daß getrocknetes Ammoniakgas auf die alkoholische Lösung des salzsaueren Salzes einwirken gelassen wurde. Es trat sehr rasch intensive Violettfärbung auf, aber auch hier war wieder kein einheitliches Produkt erzielt worden, sondern wie in den früheren Fällen das Gemisch.

Als in benzolischer Suspension auf das salzsauere Salz Ammoniakgas einwirken gelassen wurde, zeigte es sich wohl, daß vorübergehend zuerst ein gelber Körper entstand, jedoch schon nach kurzer Zeit nahm er violette Färbung an und auch das Benzol, das zuerst schwach gelb gefärbt war, färbte sich violett. Ganz plötzlich trat die Violettfärbung des gelben Körpers ein, als er abfiltriert worden war.

Auch die Sublimation eines Gemenges des salzsaueren Salzes mit Kalk im Vakuum wurde zur Erlangung der Base versucht; es sublimierte jedoch bis zur Temperatur 240° nur eine ganz geringe Menge eines rotvioletten Produktes, das außerdem noch viel unverändertes salzsaueres Salz enthielt. Die Sublimation führte also auch zu keinem Resultat. Der Kalk wirkt aber jedenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur auf das salzsauere Salz ein, denn beim Verreiben der beiden Körper war schon violette Färbung aufgetreten.

Da also nach allen Versuchen die Base selbst nicht zu erlangen war, wurde getrachtet, ihre Zersetzungsprodukte zu erhalten, und das gelang in folgender Weise:

Umkristallisiertes salzsaueres 3-Aminooxindol wurde mit verdünnter Kalilauge gekocht. Es löste sich schließlich alles mit intensiver violetter Farbe. Nach dem Erkalten wurde mit Essigsäure sauer gemacht, wobei sich ein violetter Körper

flockig ausschied. Er wurde nur in sehr geringer Menge erhalten. Nach dem Abfiltrieren wurde er mit heißem Wasser gewaschen und da alle Versuche ergeben hatten, daß er, ohne Zersetzung zu erleiden, nicht umkristallisierbar sei, wurde er direkt zur Analyse verwendet. Das Filtrat von diesem Körper zeigte braungelbe Färbung. Es wurde zur Trockene eingedampft, wobei es sich zeigte, daß ein sehr dunkler und ein rotgelb gefärbter Körper zurückblieben. Die angestellten Versuche zeigten, daß durch kochendes Wasser sehr leicht Trennung zu erzielen sei; der rotgelbe Körper löste sich darin, samt den vorhandenen anorganischen Salzen, während der dunkel gefärbte Körper ungelöst blieb. Durch Filtration wurde Trennung erreicht. Der dunkle Körper wurde aus Eisessig umkristallisiert und dadurch in schönen rotbraunen Kristallen von Metallglanz erhalten, die für Analysenzwecke Verwendung fanden. Das Filtrat mit dem rotgelben Körper wurde nochmals eingedampft und der Trockenrückstand mit kaltem Wasser einigemal ausgezogen, wodurch die anorganischen Salze entfernt wurden, während von dem rotgelben Körper selbst sich nur wenig löste. Nach Entfernen der anorganischen Salze wurde er aus heißem Wasser umkristallisiert und dadurch in prismatischen Kristallen vom Schmelzpunkte 198° erhalten. Dies sprach für Isatin. Auch die vorgenommene Prüfung mit salzsauerem Phenylhydrazin ergab das Fischer'sche Isatinphenylhydrazon; Indopheninreaktion gab dieses Produkt ebenfalls, somit war Isatin entstanden, was auch aus der Analyse hervorging.

Analysen:

a) Violetter Körper. Vor der Analyse bei 150° getrocknet. 0,1534 g Substanz gaben 0,3866 g CO_2 und 0,0609 g H_2O. 0,1069 g Substanz gaben 9,9 ccm N bei b = 716 mm und t = 21°.

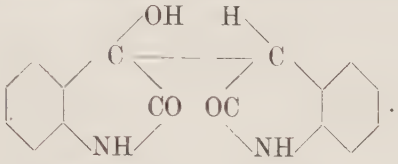
Gefunden:

C	68,73 %
H	4,44 %
N	9,87 %.

Dafür berechnet sich die empirische Formel: $C_{16}H_{12}N_2O_3$, deren Werte folgende sind:

C 68,54 %
H 4,32 %
N 10,00 %.

Als Konstitutionsformel läßt sie sich folgendermaßen ansetzen:



Das ist dann 3-Dioxindol-3-Oxindol zu benennen. Die aus dem salzsaueren 3-Aminooxindol im ersten Augenblicke durch Alkali frei gewordene Base hatte als erstes faßbares Zersetzungsprodukt diesen Körper geliefert, der, wie aus der Konstitution hervorgeht, natürlich sehr labil ist, daher noch weitere Zersetzungsprodukte liefert und selbst nur in sehr geringen Mengen zu erhalten ist.

b) Rotbrauner Körper. Vor der Analyse bei 150° getrocknet.

0,1069 g Substanz lieferten 0,2861 g CO_2 und 0,0373 g H_2O.

0,1396 g Substanz lieferten 13,8 ccm N bei b = 718 mm und t = 18°.

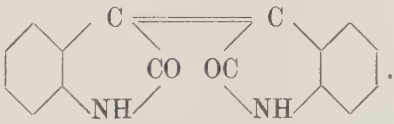
Gefunden:

C 72,99 %
H 3,90 %
N 10,72 %.

Dafür berechnet sich die empirische Formel C_8H_5NO, oder es kommt vielmehr die doppelte Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ in Betracht, mit den Werten:

C 73,25 %
H 3,85 %
N 10,69 %.

Diese Formel enthält H_2O weniger als das 3-Dioxindol-3-Oxindol und es läßt sich die Konstitutionsformel in folgender Weise aufstellen:



Es handelt sich da um ein Isomeres des Indigos, das bereits von Wahl und Bayard auf anderem Wege erhalten worden war.[1]) Sie gaben ihm den Namen 3,3-Bisindolindigo.

Zur vollkommenen Identifizierung des hier erhaltenen Produktes mit dem ihrigen wurde auch noch ein Vergleichspräparat nach ihren Angaben hergestellt: Eine Lösung von 1,35 g Oxindol und 1,5 g Isatin in 30 ccm Eisessig und 0,5 ccm konzentrierter Salzsäure wurde drei Stunden auf dem siedenden Wasserbade erhitzt, wobei sich das 3,3-Bisindolindigo abschied.

Das früher erhaltene Präparat hatte ein ganz charakteristisches optisches Verhalten, nämlich wunderbaren Pleochroïsmus, bei der mikroskopischen Untersuchung gezeigt. Dieses Verhalten wurde auch zur Identifizierung benützt. Die von Herrn Dr. E. Diepolder in liebenswürdigster Weise vorgenommenen optischen Untersuchungen ergaben die völlige Identität des Produktes mit dem 3,3-Bisindolindigo.

c) Rotgelber Körper. Vorher bei 110° getrocknet.

0,1324 g Substanz gaben 0,3155 g CO_2 und 0,0414 g H_2O.

0,1598 g Substanz gaben 14,1 ccm N bei b = 716 mm und t = 17°.

Gefunden:		Berechnet für Isatin $C_8H_5NO_2$:
C	64,99%	65,28%
H	3,50%	3,43%
N	9,59%	9,53%.

Da auch die Reaktionen für Isatin gesprochen haben, ist als drittes Zersetzungsprodukt der Base wirklich Isatin entstanden.

Das violette 3-Dioxindol-3-Oxindol ist schon in kaltem Wasser etwas löslich, leichter in heißem; beim Erkalten kommt es in violetten, grünschillernden Häutchen heraus. Ein längeres Erhitzen mit Wasser oder ein Eindampfen verträgt es jedoch nicht, da es sich sonst in 3,3-Bisindolindigo und in Isatin zersetzt. In Alkohol ist es schon in der Kälte leicht mit intensiver Violettfärbung löslich. Schon nach kurzer Zeit geht die Farbe

[1]) C. r. d. l'Acad. des sciences 148, 716—19; Z. 1909; I, 1576.

in gelb über, da wieder eine Zersetzung erfolgte. Äther löst nicht viel davon. In Benzol ist es in der Kälte wenig, in der Hitze etwas mehr löslich, kommt aber beim Abkühlen nur amorph heraus. In Pyridin ist es sehr leicht löslich. In verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich unter Bildung von Isatin. In verdünnter Kalilauge ist es in der Kälte nur wenig löslich mit violetter Farbe; beim Erwärmen zersetzt es sich in 3,3-Bisindolindigo und in Isatinkalium. Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, ändert es sich bis 300° überhaupt nicht. Das 3-Dioxindol-3-Oxindol ist derjenige Farbstoff, der beim Kochen einer Lösung des salzsaueren 3-Aminooxindols mit Wolle, von der Wolle aus der Lösung gezogen wird. Die alkalischen Eigenschaften der Wolle bewirken da jedenfalls zunächst eine Abspaltung der Salzsäure des salzsaueren 3-Aminooxindols und die in Freiheit gesetzte Base liefert zugleich das färbende 3-Dioxindol-3-Oxindol, das die Wolle anfärbt. Baumwolle wird von demselben nicht angefärbt; es tritt nur Violettfärbung der Lösung ein. Die Wollfärbungen sind prächtig purpurviolett, aber nicht lichtecht.

Das 3,3-Bisindolindigo ist von rotbrauner Färbung. Aus Eisessig läßt es sich umkristallisieren, wobei auf 1 g Bisindolindigo 50 ccm Eisessig nötig sind. Die Kristalle sind optisch höchst interessant. Herr Dr. E. Diepolder hat in liebenswürdigster Weise die Kristalle mikroskopisch untersucht und hierbei folgendes festgestellt: Es sind ovale wetzsteinartige Kristalle, die meist in der Mitte gerade abgebrochen sind. Die Auslöschung ist eine gerade. Sie zeigen sehr starken, charakteristischen Pleochroïsmus: a gelb, b blutrot, c blutrot. Dann finden sich auch viereckige blutrote Täfelchen. Erstere Kristalle zeigen den Austritt der optischen Normalen oder der 1. Bissektrix, letztere den der 2. Bissektrix. Die Kristalle sind optisch +.

Aus der Eisessigmutterlauge wird auch durch Zusatz von Wasser eine Abscheidung des 3,3-Bisindolindigo herbeigeführt. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in heißem nahezu unlöslich. Die übrigen Eigenschaften dieses Körpers sind bereits von Wahl und Bayard[1]) angegeben: Es sublimiert im Vakuum

[1]) C. r. d. l'Acad. des sciences 148, 716—719; Z. 1909 I, 1576.

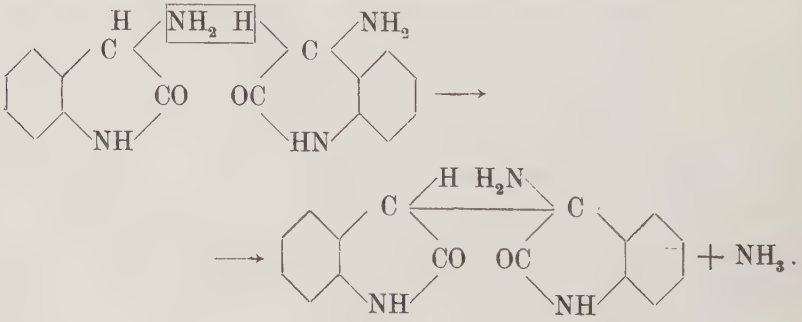
ohne Zersetzung; ist schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Anilin; die Lösungen sind rötlich orangebraun gefärbt. In Alkalihydrosulfitlösung ist der Farbstoff unlöslich; durch Zinkstaub wird seine Eisessiglösung entfärbt.

An früherer Stelle wurde bereits die Verseifung des Diazetyl- und des Triazetyl-3-Aminooxindols mit verdünnter Schwefelsäure besprochen. Es wurde bereits gesagt, daß beim Alkalischmachen Violettfärbung auftrat und daß es gelang, drei verschiedene Produkte zu erhalten. Es handelte sich dort um dieselben drei Produkte, die jetzt hier besprochen wurden, um das 3-Dioxindol-3-Oxindol, 3,3-Bisindolindigo und Isatin. Der Vorgang ist der, daß durch den Zusatz des Alkalis vorübergehend wieder die Base frei wird, die dann weiter diese drei Zersetzungsprodukte liefert.

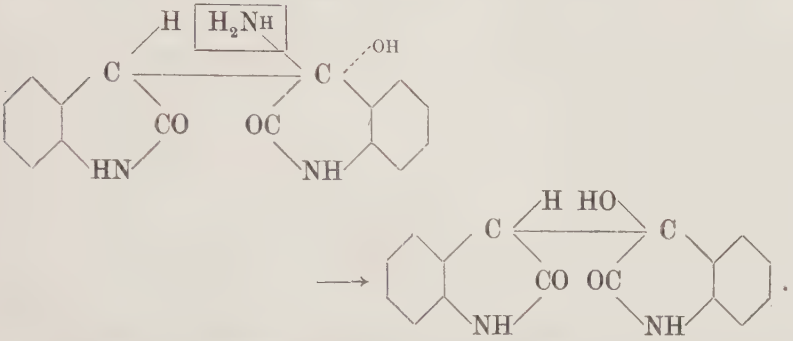
Es wurde auch schon früher erwähnt, daß es gelang, aus der Mutterlauge des salzsaueren 3-Aminooxindols beim vollständigen Eindampfen derselben, etwas 3,3-Bisindolindigo neben Isatin zu gewinnen. Die Entstehung dieser Produkte ist so zu erklären, daß in der alkoholischen Lösung des salzsaueren Salzes eine geringe Dissoziation eintritt; die hierdurch frei gewordene Base geht beim Eindampfen dann in diese beiden Körper über.

Was nun die Erklärung des Vorganges betrifft, daß bei allen Versuchen, die Base aus dem salzsaueren 3-Aminooxindol frei zu machen, nicht diese selbst erhalten wird, sondern drei Zersetzungsprodukte, so kann man den Vorgang folgendermaßen auffassen:

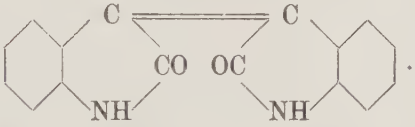
Die im ersten Augenblicke frei werdende Base, das 3-Aminooxindol, spaltet sogleich Ammoniak ab. Es scheint, daß zunächst zwischen zwei Molekülen der Base ein Ammoniak abgespalten wird und sich ein Zwischenprodukt bildet:



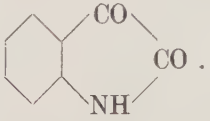
Auf dieses Zwischenprodukt wirkt nun Wasser ein; es lagert sich ein Molekül Wasser an, Ammoniak wird abgespalten und es resultiert das erste gefaßte Zersetzungsprodukt, das violette 3-Dioxindol-3-Oxindol:



Dieses 3-Dioxindol-3-Oxindol ist natürlich ein recht unbeständiger Körper. Er spaltet sehr leicht Wasser ab und dann kann entweder Doppelbindung zwischen den beiden C eintreten und es entsteht das 3,3-Bisindolindigo:



Oder es kann nach der Wasserabspaltung jedes Halbmolekül durch den Sauerstoff der Luft oxydiert werden. Dann entsteht Isatin:



3,3-Bisindolindigo und Isatin waren stets nebeneinander vorgefunden worden; es findet demnach nach der Abspaltung des Wassers des 3-Dioxindol-3-Oxindols sowohl der ersterwähnte Vorgang statt, der zum 3,3-Bisindolindigo führt, als auch der zweite, der die Bildung des Isatins bewirkt.

Zum Schlusse sei hier noch erwähnt, daß auch diese drei Zersetzungsprodukte der Base erhalten wurden, als, mit Umgehung der Herstellung des salzsaueren 3-Aminooxindols, das

3,3-Hydrazo-Diisatin mit Witt'scher Lösung reduziert wurde, das Zinn mit Zink ausgeschieden, dann mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert wurde.

Es wurde folgendermaßen verfahren: 4 g des 3,3-Hydrazo-Diisatins wurden mit 60 ccm Witt'scher Lösung reduziert. Das Entzinnen der Lösung wurde in der Weise vorgenommen, daß in die Flüssigkeit mehr als die berechnete Menge an Zinkblechstreifen[1]) eingetragen wurden. Das ausgeschiedene Zinn wurde abgesaugt, nachdem durch Verdünnen mit Wasser die ausgeschiedenen Salze wieder gelöst worden waren. Dann wurde Ammoniak zugesetzt, bis der entstehende Zinkniederschlag sich wieder im Überschusse gelöst hatte und die Flüssigkeit alkalisch war. Sie hatte dabei violette Färbung angenommen, die immer intensiver wurde. Es wurde nun Ätherextraktion im Soxlethapparate bis zur Entfärbung der zu extrahierenden Flüssigkeit vorgenommen. Nach Verdampfen des Äthers blieben braunviolette Krusten zurück, die mit Wasser eingedampft wurden. Der Rückstand wurde mit Wasser gekocht; da löste sich ein Teil mit rotgelber Farbe; es war das Isatin und ungelöst blieb ein rotbrauner Körper, das 3,3-Bisindolindigo.

Auf diese Weise war es möglich, die Herstellung des salzsaueren Salzes, die infolge der Schwefelwasserstoffällung sehr langwierig ist, zu umgehen.

---

[1]) Liebigs Ann. 305, 278.

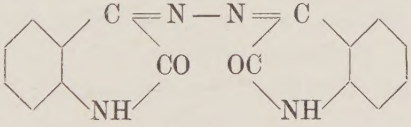
Schlußwort.

Die Ergebnisse der vorgenommenen Arbeiten in aller Kürze zusammengefaßt, ergibt sich folgendes:

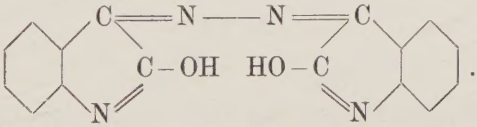
Die Reduktion des Fischer'schen Isatinphenylhydrazons mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub hatte die Entstehung zweier neuer Azetylverbindungen, des Diazetyl-3-Aminooxindols und des Triazetyl-3-Aminooxindols, neben Azetanilid, herbeigeführt.

Die sodann in gleicher Weise vorgenommene Reduktion des Isatingelbs, d. i. des isatinphenylhydrazin-sulfosaueren Natriums, hatte wieder die Entstehung dieser beiden Azetylverbindungen gezeigt.

Die Bemühungen, diese beiden Azetylverbindungen als einzige Reduktionsprodukte zu erhalten, führten zu der Auffindung zweier neuer Verbindungen des Hydrazins mit dem Isatin. Es waren dies das 3,3-Hydrazo-Diisatin (rotviolett):



und das 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Isatin (rotgelb):



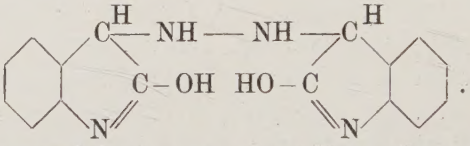
Es war so gelungen, zwei neue desmotrope Körper in der Isatinreihe herzustellen. Diese Körper bildeten sich bei der Einwirkung von Hydrazinsulfat auf alkoholische Isatinlösung neben dem Curtius'schen Hydrazisatin. Ihre Entstehung hierbei ist auf die Wirkung der Schwefelsäure des Hydrazinsulfats zurück-

zuführen, die aus 2 Molekülen des zuerst entstehenden Hydrazisatins Hydrazin abspaltet.

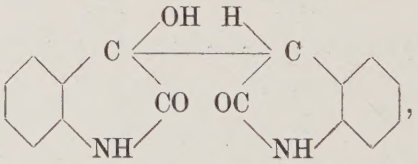
Diese beiden Hydrazo-Diisatine lieferten bei der Reduktion mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub die beiden obenerwähnten Azetylverbindungen, frei von Nebenprodukten.

Alle Versuche, die zu den Azetylverbindungen gehörige Base, das 3-Aminooxindol, zu isolieren, scheiterten, da die Base ganz unbeständig ist.

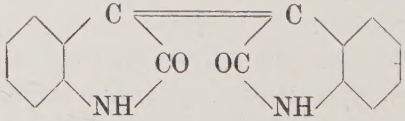
Zur Erlangung der Base wurde die Reduktion der beiden Hydrazo-Diisatine mit Natriumhydrosulfit versucht; es wurde hierbei zwar nicht die gesuchte Base erhalten, es resultierte jedoch ein neues gelbes Produkt, das sich als 3,3-Hydrazo-Di-ψ-Oxindol herausstellte:



Das salzsauere Salz der gesuchten Base, das salzsauere 3-Aminooxindol, ist erhältlich. Es wurde sowohl bei der Reduktion der beiden 3,3-Hydrazo-Diisatine, als auch bei der des Curtius'schen Hydrazisatins mit Witt'scher Lösung gewonnen. Alle Methoden, die dann versucht wurden, das 3-Aminooxindol aus dem salzsaueren Salze zu erhalten, führten zu dem gleichen Resultate, daß nämlich drei Zersetzungsprodukte entstehen: Ein violetter Körper, dem nach Bildung und Entstehung der Name 3-Dioxindol-3-Oxindol gegeben wurde:



dann ein rotbrauner Körper, der sich als 3,3-Bisindolindigo herausstellte:



und als drittes Produkt Isatin.

Die Entstehung des 3-Dioxindol-3-Oxindols ist auf Ammoniakabspaltung und Wasseranlagerung bei der im ersten Augenblicke frei gewordenen Base zurückzuführen. Es ist selbst sehr unbeständig, spaltet leicht Wasser ab und dann entsteht entweder das 3,3-Bisindolindigo, oder wenn Oxydation durch den Luftsauerstoff stattfindet, bildet sich Isatin.

Diese drei Zersetzungsprodukte lieferte auch die Verseifung der beiden Azetylverbindungen des 3-Aminooxindols.

Spezialdruckerei für Dissertationen, Robert Noske, Borna-Leipzig.